ORSAY
N° d'ordre : 2543

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre-Alain CHOLLET

ETUDE PAR DICHROISME INFRAROUGE DE LA STRUCTURE DES COUCHES MONOMOLECULAIRES DE LANGMUIR - BLODGETT

Soutenue le 22 janvier 1982, devant la Commission d'Examen

M.	F. ABELES	Président
Mme	F. MOUSSA	Examinateurs
MM.	R. DUPEYRAT	
	J. MESSIER	
	G. PAILLOTIN	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543515_0032

ɜ : 2543

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS - SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Pierre-Alain CHOLLET

ETUDE PAR DICHROISME INFRAROUGE DE LA STRUCTURE DES COUCHES MONOMOLECULAIRES DE LANGMUIR - BLODGETT

Soutenue le 22 janvier 1982, devant la Commission d'Examen

M.	F. ABELES	Président
Mme	F. MOUSSA	Examinateurs
MM.	R. DUPEYRAT	
	J. MESSIER	
	G. PAILLOTIN	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je tiens à remercier ici tous ceux qui m'ont permis de réaliser ce travail :

- Monsieur le Professeur F. Abelès pour l'intérêt qu'il y a porté et l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

- Madame F. Moussa, Professeur à l'Université de Paris-Sud, Monsieur R. Dupeyrat, Professeur à l'Université de Paris VI ainsi que Monsieur G. Paillotin, Chef du Service de Biophysique à Saclay, pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble et pour avoir accepté de faire partie du jury.

- Monsieur J. Weill qui m'a accueilli au Département d'Electronique et d'Instrumentation Nucléaire de Saclay qu'il dirige.

Cette étude a été effectuée dans le laboratoire de J. Messier (L.E.R.A.). Je tiens à le remercier pour l'encouragement et l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail ainsi que pour ses nombreuses suggestions, tant expérimentales que théoriques.

Tous les résultats présentés n'auraient pu être obtenus sans les appareils très performants conçus par A. Barraud et réalisés par R. Gras et A. Lorin pour transférer les couches de Langmuir-Blodgett et sans le spectromètre infrarouge de compétition construit par M. Hoclet. Les échanges d'idées approfondis que j'ai eus avec M. Vandevyver sur le plan théorique m'ont été très utiles ainsi que les nombreuses suggestions expérimentales que m'a faites C. Rosilio dans des discussions parfois passionnées.

La confrontation de mes expériences avec celles réalisées par des techniques totalement différentes (diffraction d'électrons et de rayons X) m'a permis de comprendre certains phénomènes physiques et je tiens à en remercier chaleureusement B. Belbéoch et H. Frisby.

J'ai toujours bénéficié de l'aide expérimentale de J. Banide et G. Marc.

Je voudrais que tous mes collègues du Laboratoire sachent combien j'y ai apprécié l'ambiance de travail sympathique et agréable.

Je ne saurais terminer sans oublier Madame Bonguet pour le soin qu'elle a porté à la frappe et la mise en page.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
Chapitre I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	5
1. Réalisation des couches monomoléculaires	5
1.1. Film monomoléculaire à la surface du bain	5
1.2. Préparation des substrats	8
a) Substrats transparents	8
b) Substrats métalliques	8
1.3. Transfert du film sur le substrat	9
2. Mesure du dichroïsme infrarouge	11
2.1. Principe général des mesures	11
2.2. Mesure par transmission	11
2.3. Mesure des faibles absorptions	13
Chapitre II - RELATION ENTRE LE DICHROÏSME INFRAROUGE ET L'ORIENTATION DES MOLECULES	19
1 Absorption et réflexion dues à un cristal mince déposé sur un substrat	19
1.1. Analogie avec une ligne électrique	20
1.2. Matrice caractéristique du cristal	22
1.3. Expression de la matrice caractéristique en fonction des éléments du tenseur diélectrique	24
1.4. Calcul de l'amplitude des ondes transmises et réfléchies	26

Pages

2. Expression du tenseur diélectrique en fonction de l'intensité et de l'orientation des moments de transition 28

2.1. Cristaux ayant une molécule par maille 28
2.2. Cas particulier des faibles absorptions 30
2.3. Cristaux ayant deux molécules par maille 31

3. Calcul du dichroïsme lors des expériences de transmission 31

3.1. Influence de la nature du substrat 31
a) Influence des réflexions multiples dans le substrat 31
b) Influence de l'indice du substrat sur la sensibilité des mesures 34
3.2. Calcul du dichroïsme en fonction de l'orientation des moments de transition 36
3.3. Exemple de dichroïsme dans quelques cas particuliers 39
a) Cristallites distribuées isotropiquement sur le substrat 39
b) Cristallites orientées dans une même direction 41
c) Couches transférées sur les deux faces du substrat 43

4. Calcul de l'absorption lors des expériences de réflexion 45

Chapitre III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE ET DE L'ORIENTATION DES CRISTALLITES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES 49

1. Spectres infrarouge des monocristaux d'acide stéarique 49

1.1. Formes cristallographiques de l'acide stéarique 49
1.2. Spectres infrarouge des monocristaux d'acide stéarique 52

2. Détermination de la forme cristalline des couches monomoléculaires 57

2.1. Acide docosanoïque 57
2.2. Acide ω-tricosénoïque 61

3. Orientation des cristallites sur le substrat 65

3.1. Acide ω-tricosénoïque 66
3.2. Acide docosanoïque 67

4. Orientation des cristallites dans les couches successives 69

4.1. Acide docosanoïque 70
4.2. Acide ω-tricosénoïque 70

Pages

Chapitre IV - DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES MOLECULES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES 73

1. Orientation des moments de transition par rapport aux molécules 73

1.1. Molécules isolées 73
1.2. Cristallites 74

2. Orientation des molécules et des cristallites dans les couches monomoléculaires 76

2.1. Orientation des molécules 76
2.2. Sens d'inclinaison des chaînes aliphatiques 82

3. Orientation des moments de transition des vibrations de valence des groupements méthylène 84

Chapitre V - ETUDE DE L'ORIENTATION DES MOLECULES DANS LES PREMIERES COUCHES MONOMOLECULAIRES 91

1. Principes généraux de la méthode 91

1.1. Sensibilité 91
1.2. Relation entre l'intensité réfléchie, la polarisation et l'intensité des vibrations 93
1.3. Polarisation des vibrations étudiées 95

2. Résultats expérimentaux 96

2.1. Substrats hydrophile (aluminium) 96
2.2. Substrats hydrophobe (or) 103

Conclusion 110

CONCLUSION 111

REFERENCES 115

INTRODUCTION

Le dichroïsme infrarouge est utilisé depuis une vingtaine d'années pour caractériser la structure de cristaux organiques [1-6]. La possibilité de détecter des absorptions de plus en plus faibles a permis d'étudier par cette méthode des couches minces [7, 8]. Les couches monomoléculaires organiques de Langmuir-Blodgett nous ont paru intéressantes à étudier car elles présentent des anisotropies de structure importantes parallèlement et perpendiculairement à leur plan ; de plus elles forment des films uniformes sur de grandes surfaces [9-12].

Les premières études pour déterminer la structure de ces films ont été effectuées par diffraction de rayons X et ont permis d'obtenir la variation de la densité électronique perpendiculairement au substrat [11, 13]. Il est alors possible d'en déduire la distance entre plans cristallographiques (0, 0, ℓ). L'orientation des autres plans a été étudiée par diffraction électronique en transmission. Germer et Storks ont ainsi mis en évidence la structure orthorhombique des chaînes aliphatiques dans des films d'acide stéarique et de stéarate de baryum et ont montré que les films de Langmuir Blodgett sont constitués par la juxtaposition de cristallites [14] ; plus récemment Stephens et Tuck-Lee ont étudié la structure de films de stéréate de plomb [15]. Toutefois ces méthodes de diffraction provoquent généralement des modifications structurales et chimiques des films organiques.

L'orientation de groupements hydrophiles des molécules a été obtenue par différentes méthodes d'absorption. Des expériences de dichroïsme linéaire dans le visible ont permis de connaître l'orientation moyenne de chromophore dans des films de cyanine [16]. Cette technique est très sensible par suite de la forte intensité des trans-

sitions électroniques dans de tels colorants ; cependant, dans la plupart des cas, l'énergie d'une seule transition est distincte des autres ce qui ne donne l'orientation que d'un seul moment de transition. A partir d'expériences de résonance paramagnétique électronique il a été possible de déduire la distribution d'orientation d'atomes liés à un ion paramagnétique [17-19]. Bien qu'apportant des résultats très précis cette méthode se limite aux groupements hydrophiles de films comportant des ions magnétiques.

Par suite de la faiblesse des interactions de Van der Waals intermoléculaires par rapport aux liaisons de valence intramoléculaires, chaque molécule conserve son identité électronique et vibrationnelle. En particulier la fréquence et la polarisation des vibrations des différents groupements sont généralement peu perturbées par l'interaction avec les molécules voisines. Comme leurs fréquences sont nettement différentiées, il est possible de les étudier séparément. L'intensité de l'absorption infrarouge dépend de l'angle que font les moments dipolaires de transition des différentes vibrations avec le champ électrique. Il nous a paru intéressant d'utiliser ces propriétés pour déterminer l'orientation des moments de transition et par suite l'orientation des différents groupements chimiques des molécules constituant les films de Langmuir-Blodgett. Cette méthode de dichroïsme linéaire dans l'infrarouge permet d'étudier tous les groupements fonctionnels des molécules sans induire de réactions chimiques. Au contraire celles-ci peuvent être mises en évidence en observant le déplacement de la fréquence des bandes d'absorption.

Au voisinage d'une transition infrarouge, chacune des cristallites constituant les films de Langmuir-Blodgett se comporte comme un milieu optiquement anisotrope. Leurs axes optiques n'ont a priori aucune orientation particulière par rapport au substrat. Le calcul de l'absorption de l'onde transmise à travers de tels cristaux n'a été effectué que dans le cas d'une membrane très mince non transférée sur un substrat solide [20]. Dans le cas d'un film transféré sur un substrat, les modèles développés précédemment supposaient une symétrie axiale perpendiculairement au plan du film [16, 21]. En nous restreignant au cas de films minces devant la longueur d'onde nous avons pu expliciter la valeur de l'absorption du faisceau dans le cas général où les cristallites ont une symétrie et une orientation

quelconques. Ce modèle peut être utilisé pour calculer le dichroïsme linéaire de films organiques minces et il est particulièrement bien adapté à l'étude des couches monomoléculaires dont l'épaisseur (au plus quelques milliers d'angströms) est toujours très faible devant la longueur d'onde (supérieure à 3 microns).

Pour pouvoir interpréter quantitativement les résultats expérimentaux nous n'avons pas utilisé les techniques de réflexions multiples utilisées précédemment pour augmenter le signal d'absorption [22-27]. Dans ces expériences le nombre de réflexions et l'orientation où l'amplitude du champ électrique sont liés (par l'intermédiaire de l'angle d'incidence) et il est impossible pratiquement de contrôler ces paramètres simultanément. Pour faire varier d'une façon appréciable la polarisation du faisceau infrarouge par rapport aux molécules, nous avons réalisé plusieurs types d'expériences telles que les différents paramètres (angle d'incidence, nombre d'interactions avec le film) soient connus :

- des expériences de transmission à incidence normale qui permettent de faire tourner le champ électrique dans le plan du film ;
- des expériences de transmission à incidence variable en polarisant le champ électrique dans le plan d'incidence ;
- des expériences de réflexion métallique dans lesquelles le champ électrique est perpendiculaire au substrat.

Dans le premier chapitre nous décrirons les techniques expérimentales que nous avons utilisées : les conditions de préparation des couches monomoléculaires, leur transfert sur un substrat solide et les techniques de mesure infrarouge permettant d'obtenir une sensibilité suffisante pour l'observation d'une couche monomoléculaire.

Dans le deuxième chapitre nous développerons le modèle permettant de calculer l'absorption de films polycristallins d'épaisseur faible devant la longueur d'onde. Il permet d'interpréter l'absorption optique en fonction de l'orientation des moments de transition aussi bien dans le cas où le film est transféré sur un substrat transparent (expérience de transmission) que sur un substrat métallique (expérience de réflexion).

Dans le troisième chapitre nous montrerons qu'il est possible de favoriser l'alignement des cristallins parallèlement à la direction de transfert du film. Le degré de leur orientation peut être évalué à partir du modèle développé précédemment. L'alignement des cristallites permet de comparer leur spectre infrarouge à celui de monocristaux et de préciser leur système cristallin.

Dans le quatrième chapitre nous déterminerons l'orientation des molécules à l'intérieur des cristallites ainsi que leur inclinaison préférentielle par rapport à la direction de transfert.

Dans le dernier chapitre nous comparerons l'orientation des molécules des premières couches, par rapport à une direction perpendiculaire au substrat.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

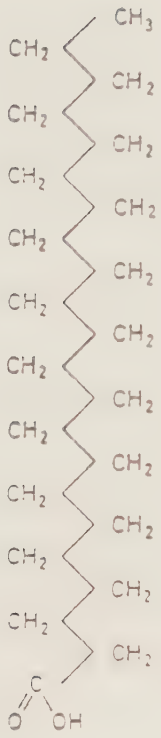
Dans ce chapitre nous décrivons les dispositifs expérimentaux permettant de réaliser les multicouches monomoléculaires, et les méthodes de mesure du dichroïsme infrarouge de ces couches. Notre étude a été effectuée sur des couches d'acide docosanoïque (acide béhénique) et d'acide ω-tricosénoïque. Le premier est un acide saturé dont la chaîne aliphatique contient 21 atomes de carbone (figure 1a) ; le second est un acide possédant une fonction éthylénique à l'extrémité opposée au groupement acide (figure 1b). La synthèse de ce dernier, effectuée au laboratoire, a été décrite par ailleurs [28].

Notre choix s'est porté sur ces deux molécules pour les raisons suivantes : l'acide béhénique est une molécule simple dont on peut faire un film monomoléculaire stable qui se transfère aisément en multicouches sur un substrat solide. L'acide ω-tricosénoïque transféré en couches monomoléculaires présente en plus des propriétés d'anisotropie de structure très marquées dans le plan des couches.

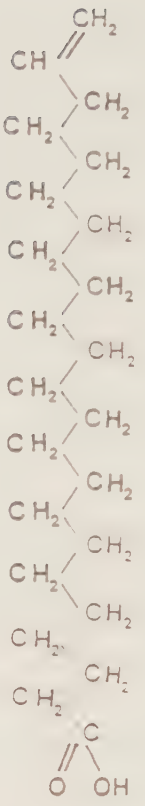
1. REALISATION DES COUCHES MONOMOLECULAIRES.

1.1. Film monomoléculaire à la surface du bain.

Les films monomoléculaires sont formés à la surface du bain dans une cuve de Langmuir construite spécialement au laboratoire [28] et représentée schématiquement sur la figure 2. L'eau utilisée est de l'eau déionisée. Sa résistivité est supérieure à 20.10^6 Ω.cm et son pH de l'ordre de 5,5. Les molécules sont répandues à la surface du bain à partir de solutions de normalité 5.10^{-4} N en utilisant comme solvant le benzène pour l'acide docosanoïque et le chloroforme pour l'acide ω-tricosénoïque.



a) Acide docosanoïque (acide béhénique)



b) Acide ω -tricosénoïque

Figure 1

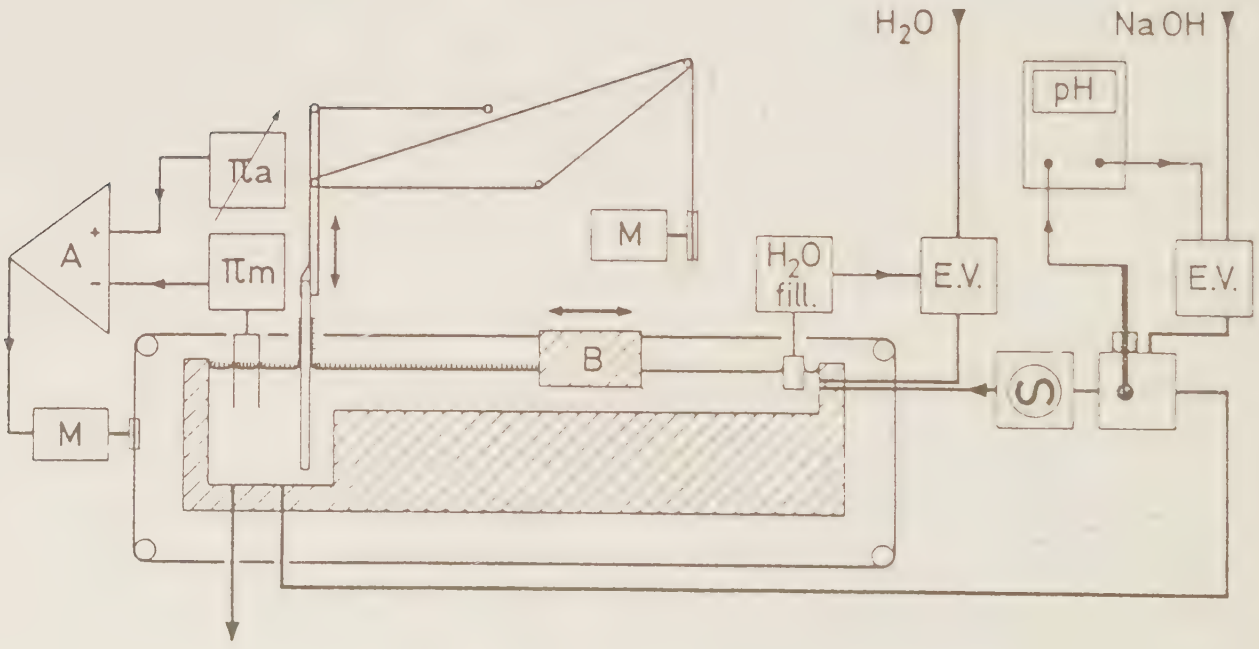


Fig. 2 - Schéma de la cuve de Langmuir utilisée pour transférer les couches monomoléculaires sur un substrat.

Une barrière mobile B permet de faire varier la surface totale du film et ainsi de connaître la surface A occupée par molécule. La pression superficielle du film π_m est mesurée par une balance de Wilhelmy. Cette pression peut être maintenue à une valeur imposée π_a par asservissement de la position de la barrière mobile. Sur la figure 3 nous avons représenté la variation $\pi(A)$ de la pression superficielle par les films d'acide docosanoïque et d'acide ω-tricosénoïque. Au-dessus de 10 mN/m les films sont à l'état solide condensé mais en plus au-dessus de 30 mN/m la compressibilité du film d'acide béhénique diminue brutalement (cf. Réf. 3, p. 220).

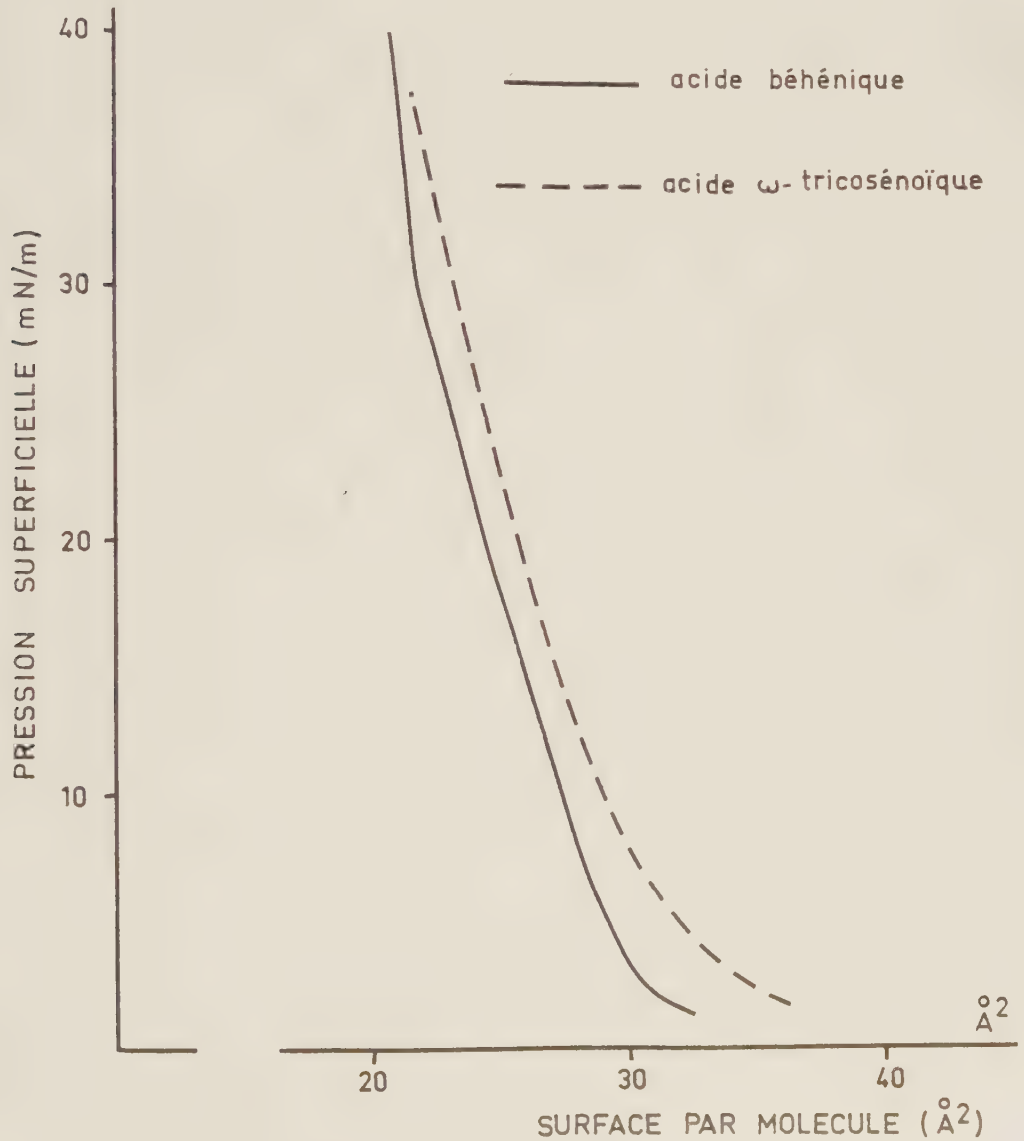


Fig. 3 - Variation de la pression superficielle des films à la surface du bain en fonction de la surface occupée par molécule.

1.2. Préparation des substrats.

Pour effectuer les mesures de dichroïsme infrarouge le film est transféré soit sur un substrat transparent (expériences de transmission), soit sur un substrat métallique (expériences de réflexion).

a) Substrats transparents.

Dans la région spectrale 1000-3000 cm^{-1}, nous avons utilisé le fluorure de calcium sous forme de lames de 2 mm d'épaisseur. Le polissage final est effectué avec des grains d'alumine d'environ 300 Å de diamètre. La méthode de nettoyage des lames est la suivante : on les porte à ébullition dans du chloroforme pour éliminer toute trace organique et elles sont rincées d'abord avec de l'éthanol puis avec de l'eau déionisée. Ces différents nettoyages sont effectués sous ultrasons. Les substrats ont alors un caractère hydrophile marqué.

Le fluorure de calcium étant opaque pour des nombres d'ondes inférieures à 1000 cm^{-1} nous avons utilisé comme substrat du silicium pour étudier les vibrations dans toute la région spectrale 4000-600 cm^{-1}. On l'a choisi de résistivité élevée (700 Ω.cm) afin de réduire l'absorption due aux porteurs libres. Le polissage des deux faces est effectué comme précédemment. De plus la surface du silicium peut être rendue soit hydrophile soit hydrophobe selon que l'on forme une couche de silice par oxydation à l'acide nitrique fumant ou que l'on élimine l'oxyde naturel par attaque à l'acide fluorhydrique. Cependant il faut signaler que, en raison de son indice élevé 3,4, le flux transmis à travers un substrat de silicium est bien inférieur à celui transmis à travers une lame de fluorine (indice 1,4). La sensibilité des expériences est environ 3 fois moindre, comme nous le montrerons au chapitre II, ce qui est défavorable pour l'étude des signaux de faible amplitude.

b) Substrats métalliques.

Ils sont réalisés par évaporation sous vide sur des lames de microscope. Ces lames sont préalablement nettoyées au détergent et rincées sous ultrasons à l'eau déionisée, ceci pour éliminer toute trace de matières organiques et permettre une adhésion aussi parfaite que possible du métal sur le verre. L'évaporation est effectuée sous

une pression inférieure à 10^{-5} Torr. L'épaisseur de métal déposé est mesurée en cours d'évaporation par la variation de fréquence d'un quartz placé au voisinage de la lame de verre. Les substrats d'aluminium sont évaporés directement sur le verre à une vitesse d'environ 50 Å/s. Une couche d'oxyde naturel d'une quarantaine d'angströms se forme immédiatement au contact de l'air et les rend hydrophiles [29]. Pour réaliser des substrats métalliques hydrophobes, nous avons évaporé un film de 1000 Å d'or à la vitesse d'environ 10 Å/s sur un miroir d'aluminium préévaporé. Cette procédure est rendue nécessaire par le fait que l'or n'adhère pas directement sur le verre.

1.3. Transfert du film sur le substrat.

Le film monomoléculaire est transféré sur le substrat en utilisant la méthode de Langmuir-Blodgett [9-11] dont le principe est schématisé sur la figure 4. Lors du transfert la pression du film est maintenue à une valeur constante π_a par asservissement de la position de la barrière mobile et la vitesse du substrat peut varier entre 3 mm/mn et 40 mm/mn. Selon que le substrat est hydrophile ou hydrophobe la première couche est transférée à l'émersion ou à l'immersion de celui-ci. Dans tous les cas nous avons transféré des couches monomoléculaires de type Y (transfert à l'émersion et à l'immersion du substrat). A chaque transfert d'une couche monomoléculaire sur une surface S_1 du substrat, la surface occupée par le film sur le bain est réduite par l'intermédiaire de la barrière mobile d'une valeur S_0. Sauf pour la première couche, nous avons toujours observé un taux de transfert S_1/S_0 égal à 1, tant à l'émersion qu'à l'immersion du substrat. Pour la première couche le taux de transfert est légèrement supérieur à 1 (de 10 à 20% au plus), ceci étant probablement dû à un réarrangement du film à la surface du bain.

Des expériences de diffraction X [30] ont montré que la distance entre plans réticulaires parallèlement au substrat est voisine de 60 Å, tant pour les couches d'acide béhénique que pour celles d'acice ω-tricosénoïque. Ceci prouve que leur structure aussi est de type Y, comme ceci est représenté sur la figure 4.

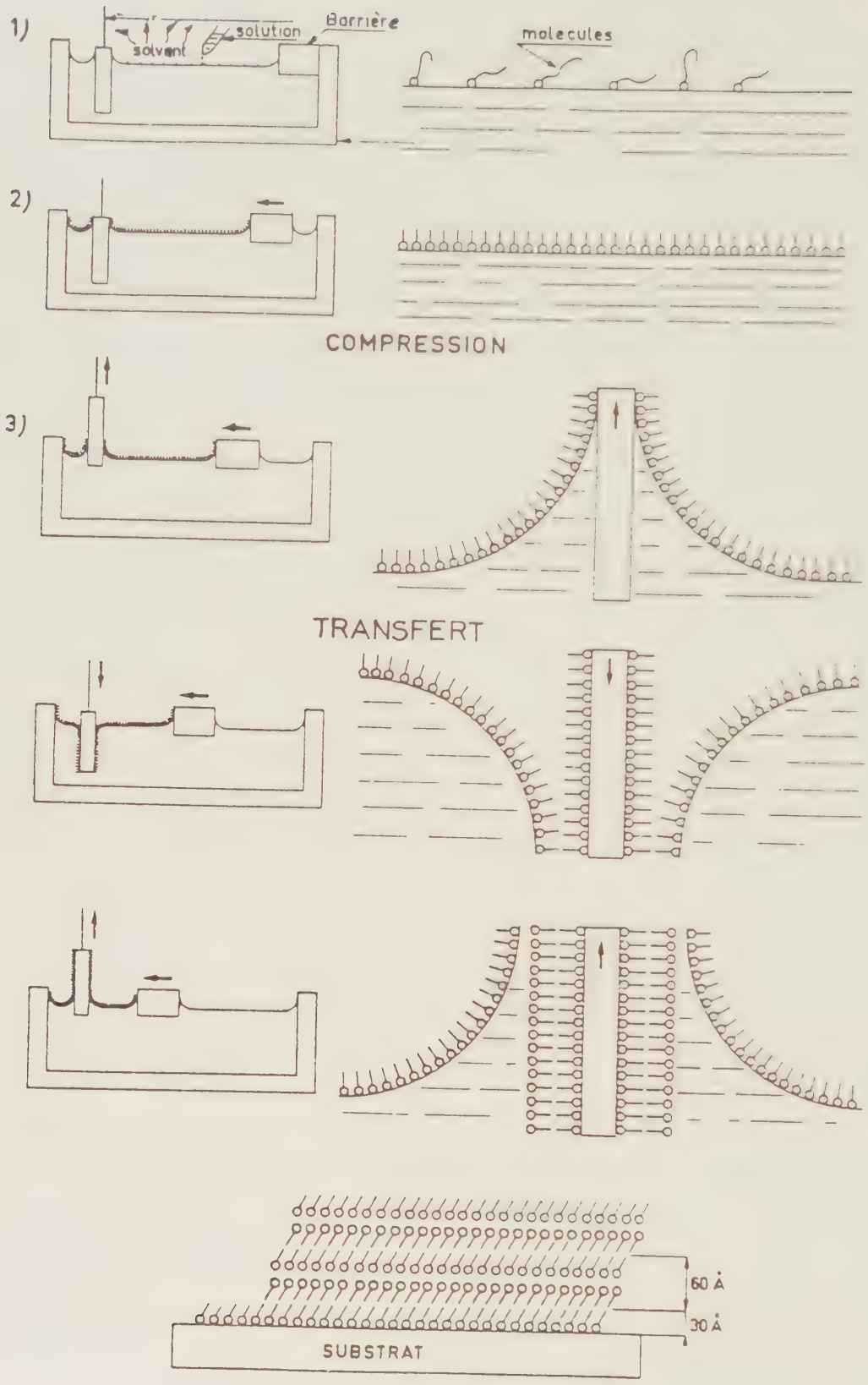


Fig. 4 - Principe de la déposition des couches monomoléculaires.

2. MESURE DU DICHROISME INFRAROUGE.

2.1. Principe général des mesures.

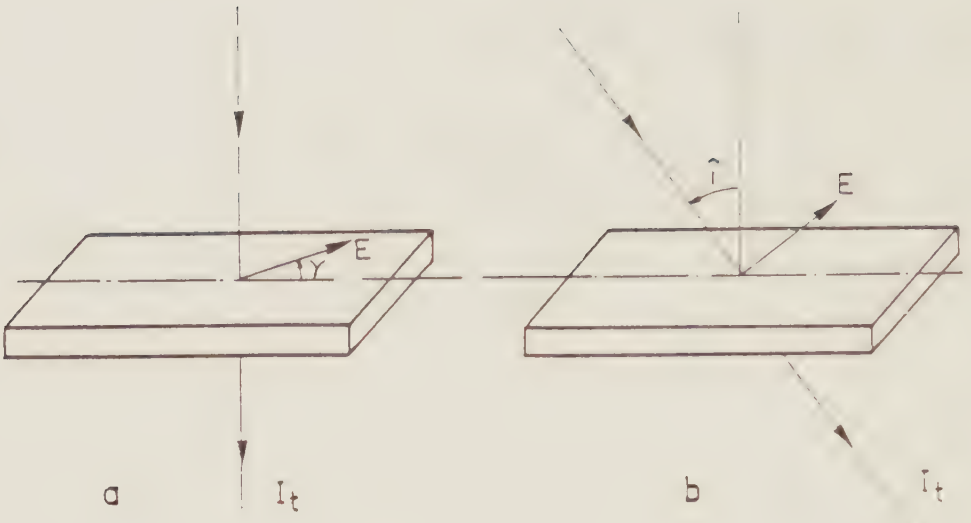
L'orientation des molécules est déduite de l'orientation des moments de transition caractérisant les différentes vibrations. Celle-ci est déterminée en étudiant la variation de l'absorption avec l'orientation du champ électrique, celui-ci étant polarisé dans le plan d'incidence (onde transverse magnétique).

Dans des expériences de transmission on peut soit faire tourner le champ électrique dans le plan du substrat ce qui donne des informations sur la distribution des cristallites sur le substrat (figure 5a), soit faire varier l'inclinaison du champ électrique en changeant l'angle d'incidence ce qui donne des informations sur l'orientation des molécules par rapport au substrat (figure 5b). Cependant dans ce dernier type d'expériences on est limité à des angles d'incidence de l'ordre de 60°.

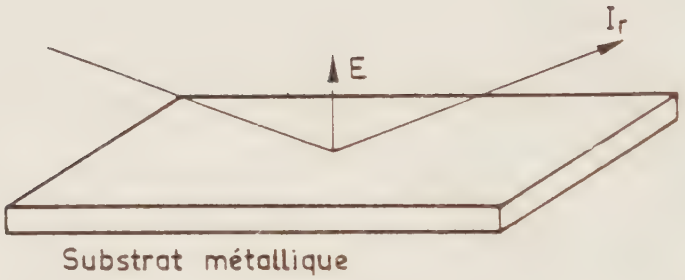
Dans des expériences de réflexion on n'excite que les vibrations polarisées perpendiculairement au substrat : en effet tant que l'incidence n'est pas rasante il s'établit un système d'ondes stationnaires tel que le champ électrique est polarisé perpendiculairement au substrat sur une épaisseur faible devant la longueur d'onde [31] (figure 5c).

2.2. Mesure par transmission.

Lorsque l'absorption infrarouge est supérieure à 10^{-2}, il nous a été possible de la mesurer avec un spectromètre Beckman IR18A dont nous avons modifié l'électronique pour améliorer le rapport signal sur bruit. Son schéma optique est représenté sur la figure 6. Les faisceaux échantillon et référence sont polarisés simultanément pour qu'ils restent parfaitement équilibrés sur toute la gamme de longueur d'onde (polariseur à grille Cambridge Physical Sciences IGP 225). Le plan de polarisation est choisi perpendiculairement aux traits du réseau. En effet aux grandes longueurs d'onde, le réseau polarise le faisceau préférentiellement dans cette direction. Le flux du faisceau référence est équilibré en permanence avec celui du faisceau échantillon par un atténuateur asservi.



Expériences par transmission



c

Expériences par réflexion

Fig. 5 - Orientation du champ électrique infrarouge dans les différents types d'expériences.

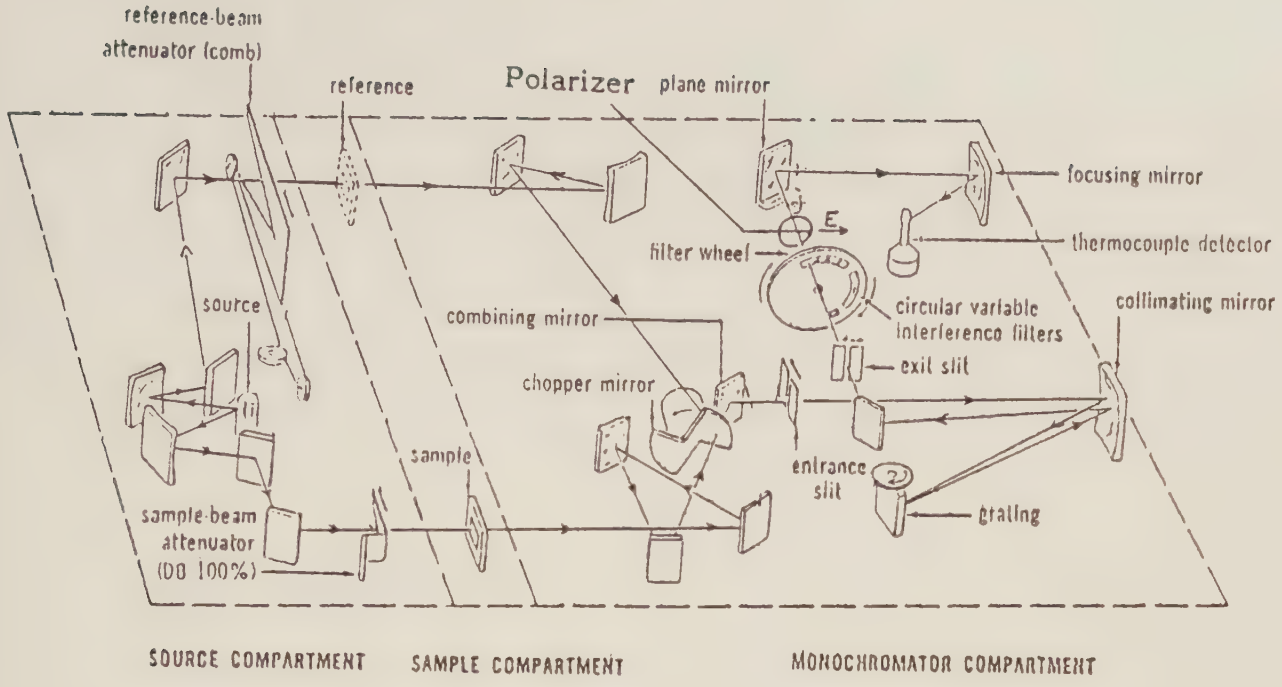


Fig.6 - Schéma optique du spectromètre infrarouge Beckman IR18A.

La position de cet atténuateur, proportionnelle à l'absorption, est mesurée par un amplificateur à gain et constante de temps variables construit au laboratoire. Ainsi modifié le spectromètre a un bruit correspondant à une absorption relative d'environ 10^{-3} pour une résolution de 5 cm^{-1}.

2.3. Mesure des faibles absorptions.

Pour mesurer les très faibles absorptions nous avons utilisé un spectromètre double faisceau monochromatique [32] qui a été mis au point et entièrement automatisé au laboratoire [33]. En plus de son extrême sensibilité ce spectromètre a l'avantage d'être monochromatique au niveau de l'échantillon (puissance du faisceau de l'ordre du microwatt) ce qui élimine tout risque de changement de phase des échantillons lié à leur échauffement. Le spectromètre est constitué de trois sous-ensembles alignés : platine d'entrée, monochromateur, platine de sortie (figure 7).

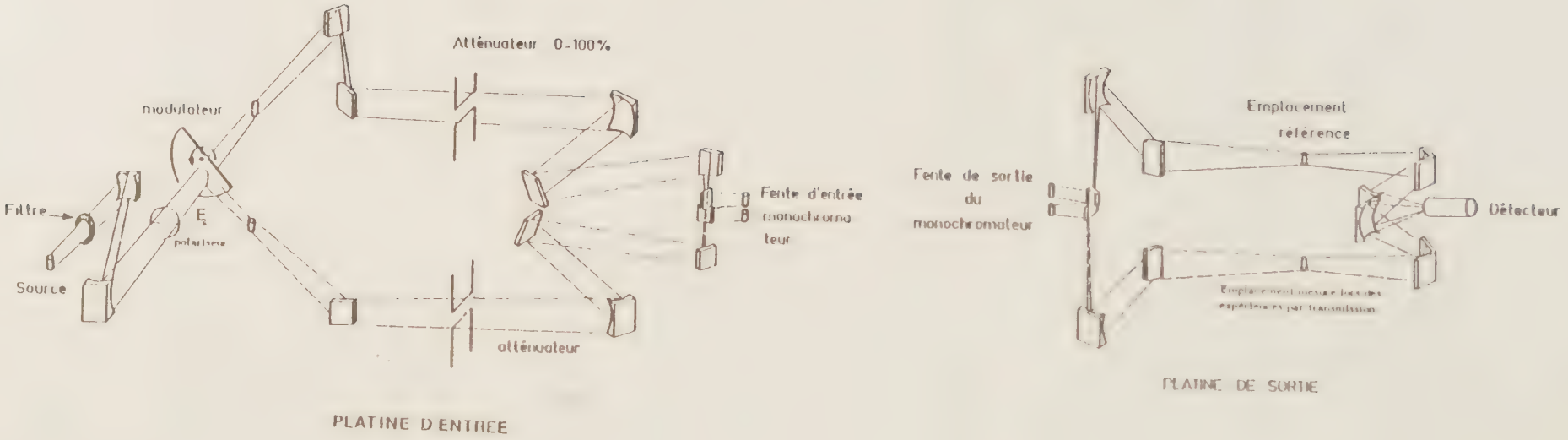


Fig. 7 - Schéma optique du spectromètre infrarouge spécialement construit pour détecter les très faibles absorptions.

a) Platine d'entrée :

Les différentes régions spectrales du faisceau lumineux émis par la source (Globar) sont sélectionnées par des filtres montés sur une couronne. Le faisceau est ensuite polarisé par un polariseur à grille. Il est ensuite séparé suivant la voie échantillon ou la voie référence par le modulateur constitué d'un miroir en forme de demi disque. Sur chacune des voies est placé un atténuateur à guillotine (0-100%). Ces atténuateurs permettent d'équilibrer manuellement les deux voies. Suivant la voie empruntée par le faisceau, l'image de la source est formée alternativement sur les parties haute et basse de la fente d'entrée du monochromateur.

b) Monochromateur :

Une tourelle porte-réseaux permet de sélectionner l'un des quatre réseaux (Jobin-Yvon) correspondant aux différentes régions spectrales étudiées :

- un réseau blazé à 3 µm pour la région 5260 cm^{-1} à 2359 cm^{-1}
- un réseau blazé à 6 µm pour la région 2629 cm^{-1} à 1184 cm^{-1}
- un réseau blazé à 12,5 µm pour la région 1308 cm^{-1} à 589 cm^{-1}
- un réseau blazé à 22,5 µm pour la région 689 cm^{-1} à 310 cm^{-1}.

L'angle de blaze de ces réseaux est d'environ 20°.

c) Platine de sortie :

Au niveau de la fente de sortie du monochromateur les deux faisceaux sont toujours séparés verticalement. Sur la voie échantillon, l'image de la source est formée au niveau de l'échantillon :

- soit directement pour les mesures par transmission ;
- soit en reformant l'image sur le miroir où sont déposées les couches pour les expériences par réflexion (figure 8). Dans ce montage optique, nous avons cherché à obtenir l'incidence la plus rasante possible ce qui améliore considérablement la sensibilité de la mesure [31]. Cependant la valeur maximale de l'incidence expérimentalement réalisable est limitée par la taille de l'échantillon. Dans notre dispositif expérimental l'angle d'incidence est égal à 80° pour le rayon moyen.

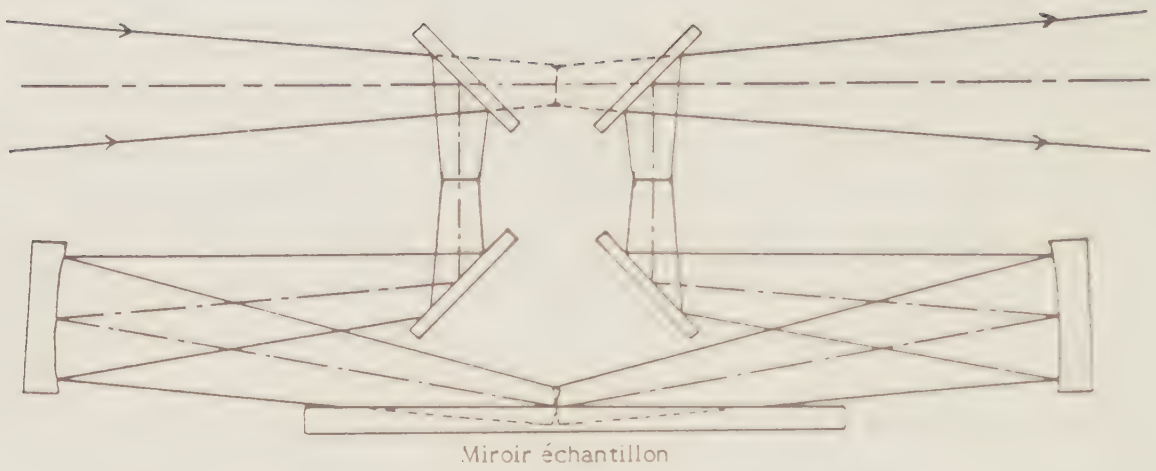


Fig. 8 - Schéma du dispositif pour les expériences de réflexion (Vue du dessus).

Dans les expériences de transmission et de réflexion le porte-échantillons est constitué d'une couronne pouvant recevoir quatre échantillons, ce qui assure une reproductibilité parfaite du positionnement de ceux-ci. Un calculateur Intertechnique Multi 20 commande la position des filtres des réseaux ainsi que l'ouverture des fentes. Le détecteur est un Golay (Cathodéon IR50) dont les caractéristiques sont :

Sensibilité : 3.10^{6} V/W
Bruit : 2.10^{-11} W/Hz.

Il reçoit alternativement à la fréquence 1.1 Hz le faisceau mesure et le faisceau référence. Le signal électrique qu'il délivre est mesuré par une détection synchrone (Ortec 9505 E). Un balayage d'azote sec élimine la vapeur d'eau et le gaz carbonique.

Principe des mesures.

Les deux atténuateurs manuels permettent d'équilibrer les faisceaux dans la gamme de longueur d'onde étudiée pour faire travailler le Golay en détecteur de zéro. On enregistre successivement dans le calculateur la différence entre les flux du faisceau échantillon et du faisceau référence en plaçant dans le faisceau échantillon le substrat sans couches puis lorsque les couches sont déposées. Enfin en fermant l'atténuateur du faisceau mesure, on enregistre le flux du faisceau référence. Ces trois valeurs permettent de déduire le rapport $T_e(\nu)/T_o(\nu)$ de la transmission (ou réflexion) lorsque les couches sont transférées et lorsque le substrat est nu, ce qui est automatiquement fait par le calculateur. Bien que plus longue à mettre en oeuvre, cette méthode qui élimine l'asservissement du flux référence au flux mesure permet de réduire d'un facteur 5 le bruit. Celui-ci correspond à une absorption de 10^{-4} pour une résolution de 4 cm^{-1}. Cette dernière sensibilité permet de détecter l'absorption infrarouge d'une seule couche monomoléculaire, aussi bien en transmission qu'en réflexion.

Chapitre II

RELATION ENTRE LE DICHROISME INFRAROUGE ET L'ORIENTATION DES MOLECULES.

La probabilité par unité de temps pour que la transition de l'état fondamental à l'état vibrationnel excité ait lieu est proportionnelle à $(\overleftarrow{\mu}.\vec{\mathscr{E}})^2$ [34], où $\vec{\mu}$ est le moment de transition* caractérisant la vibration et $\vec{\mathscr{E}}$ le champ électrique infrarouge local. Cette probabilité dépend donc de l'orientation des moments de transition et par suite de celle des molécules. L'organisation des couches de Langmuir Blodgett peut être étudiée en faisant varier la direction du champ électrique soit dans le plan des couches à incidence normale, soit par rapport à ce plan en opérant à incidence variable.

1. ABSORPTION ET REFLEXION DUES A UN CRISTAL MINCE DEPOSE SUR UN SUBSTRAT.

Au voisinage d'une fréquence de vibration les cristallites constituant les couches monomoléculaires sont optiquement anisotropes. Leurs axes optiques ont une orientation quelconque par rapport au plan du film et au plan d'incidence. Le faisceau incident se réfracte donc en une onde ordinaire et une onde extraordinaire qui interfèrent. Il est pratiquement impossible de calculer leur amplitude respective. Pour calculer l'intensité transmise dans le substrat (expériences par transmission) ou réfléchie dans le milieu ambiant (expériences par réflexion métallique) nous avons utilisé l'analogie suivante :

---

*Le moment de transition est défini par la relation $\vec{\mu} = \langle\psi_e|\vec{M}|\psi_f\rangle$ où $|\psi_f\rangle$ correspond à l'état fondamental, $|\psi_e\rangle$ au premier état excité de la vibration étudiée et $\vec{M}$ est l'opérateur moment dipolaire. $\overleftarrow{\mu}$ est le vecteur conjugué transposé de $\vec{\mu}$.

1.1. Analogie avec une ligne électrique.

Du fait de leur très faible épaisseur par rapport aux longueurs d'onde infrarouge utilisées, les couches monomoléculaires introduisent une perturbation localisée analogue à un système d'impédances ponctuelles situées sur une ligne bifilaire à constantes réparties. Nous allons préciser cette analogie : considérons une onde transverse magnétique issue d'un milieu semi infini d'indice n_1 se réfractant sur un milieu semi infini d'indice n_2 (Fig. 1a). Au niveau du plan de séparation des deux milieux les composantes tangentielles du champ électrique et du champ magnétique sont continues. De même à la jonction de deux lignes bifilaires semi infinies d'impédances caractéristiques Z_{c1} et Z_{c2} la tension V et le courant I sont continus. Dans la première ligne coexistent l'onde incidence (V_i, I_i) telle que $V_i = Z_{c1} I_i$ et l'onde réfléchie (V_r, I_r) telle que $V_r = -Z_{c1} I_r$. Dans la deuxième ligne se propage uniquement l'onde transmise (V_t, I_t) telle que $V_t = Z_{c2} I_t$ (Figure 1b). Pour une onde transverse magnétique (TM) dont le champ magnétique est polarisé parallèlement à x, l'impédance optique est définie comme le rapport des composantes tangentielles continues [35] :

$$Z_{c1} = \frac{E_{yi}}{H_{xi}} \tag{1}$$

$$Z_{c2} = \frac{E_{yt}}{H_{xt}} \tag{2}$$

De la relation $|H| = n|E|$, on déduit :

$$Z_{c1} = \frac{\cos\hat{i}}{n_1} \tag{3}$$

$$Z_{c2} = \frac{\cos\hat{r}}{n_2}$$

où $\hat{i}$ et $\hat{r}$ sont les angles d'incidence et de réfraction reliés par la loi de Descartes :

$$n_1 \sin\hat{i} = n_2 \sin\hat{r}.$$

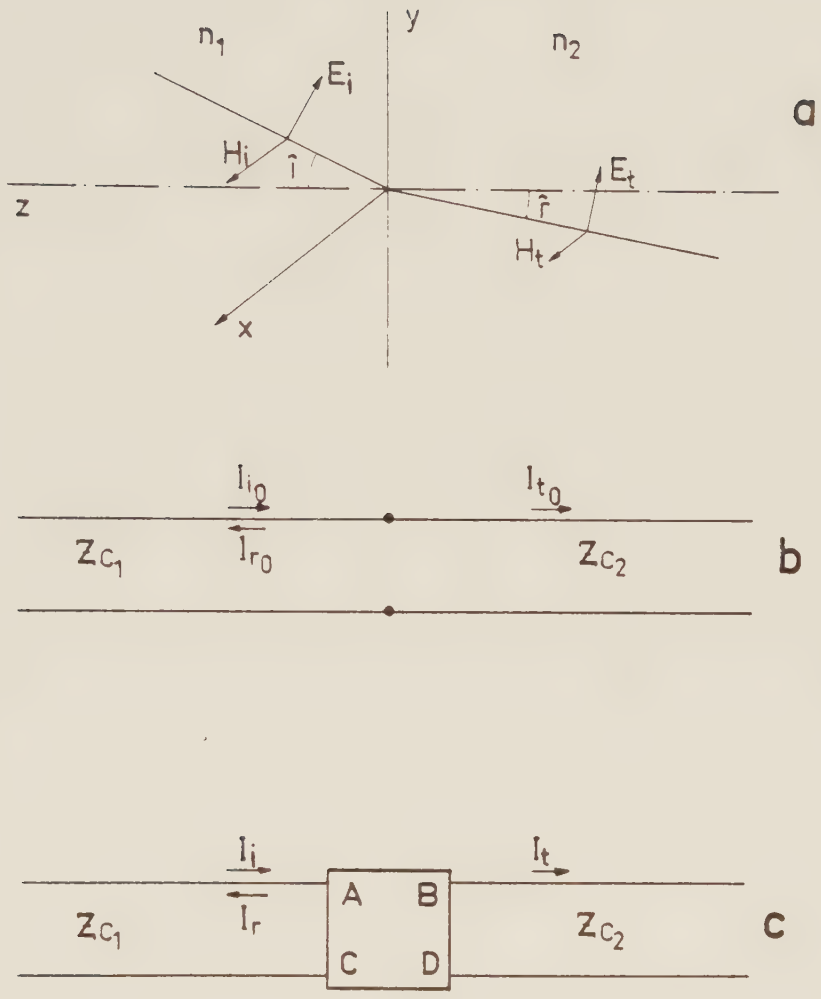


Fig. 1 - Analogie entre la propagation d'une onde lumineuse à une interface et celle d'une onde électrique à la jonction de deux lignes bifilaires.

Dans le cas où le milieu 2 est un métal parfaitement réfléchissant n_2 est infini. Z_{c2} est alors nulle ce qui correspond à un court-circuit pour le circuit électrique équivalent.

En tenant compte de la continuité des composantes tangentielles du champ électrique et magnétique et des relations (1) et (2) on aboutit aux expressions classiques de l'amplitude de l'onde transmise et de l'amplitude de l'onde réfléchie :

$$H_{to} = t_{12o} H_i = \frac{2 Z_{c1}}{Z_{c1} + Z_{c2}} H_i \qquad (4)$$

$$H_{ro} = r_{12o} H_i = \frac{Z_{c1} - Z_{c2}}{Z_{c1} + Z_{c2}} H_i \qquad (5)$$

1.2. Matrice caractéristique du cristal [36, 37].

La linéarité des équations de Maxwell permet de relier par une équation matricielle les composantes tangentielles du champ électromagnétique à l'interface cristal-air à celles à l'interface cristal-substrat (Figure 2) :

$$\begin{bmatrix} E_y(e) \\ H_x(e) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y(o) \\ H_x(o) \end{bmatrix} \qquad (6)$$

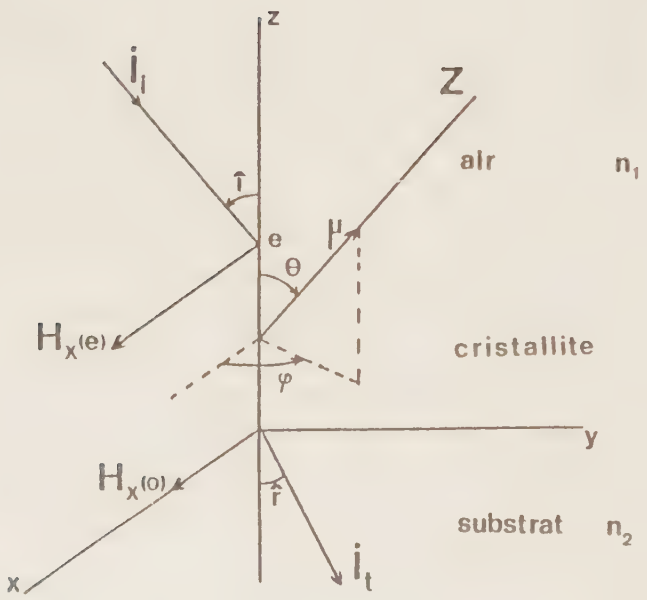


Figure 2

Orientation du champ électromagnétique infrarouge et des moments de transition pour une onde transverse magnétique polarisée dans le plan (yz).

Ceci a pour équivalent l'insertion d'un quadripôle à la jonction des deux lignes électriques (Figure 1.c). On a les relations de continuité aux interfaces :

$$\begin{aligned} E_y(e) &= E_{yi} + E_{yr} \\ H_x(e) &= H_{xi} + H_{xr} \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} E_y(o) &= E_{yt} \\ H_x(o) &= H_{xt} \end{aligned} \tag{8}$$

Substituant (7) et (8) dans (6) et exprimant le champ électrique en fonction du champ magnétique grâce à (1) et (2) on obtient les expressions de l'onde transmise et de l'onde réfléchie :

$$H_t = t_{12} H_{xi} = \frac{2 Z_{c1}}{CZ_{c1}Z_{c2} + DZ_{c1} + AZ_{c1} + B} H_i \tag{9}$$

$$H_r = r_{12} H_{xi} = \frac{CZ_{c1}Z_{c2} + DZ_{c1} - AZ_{c2} - B}{CZ_{c1}Z_{c2} + DZ_{c1} + AZ_{c2} + B} H_i \tag{10}$$

Dans le cas où l'épaisseur du cristal est faible devant la longueur d'onde il peut être décrit par une matrice $\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix}$ telle que :

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} = \overleftrightarrow{1} + \begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} \tag{11}$$

avec $\alpha, \ldots, \delta \ll 1$; $\overleftrightarrow{1}$ est la matrice unité.

Les champs magnétiques transmis et réfléchis peuvent se calculer au premier ordre en $\alpha, \ldots, \delta$:

$$H_t = H_{to} \left\{ 1 - \frac{1}{Z_{c1} + Z_{c2}} \left[\beta + \alpha Z_{c2} + \delta Z_{c1} + \gamma Z_{c1} Z_{c2} \right] \right\} \tag{12}$$

$$H_r = H_{ro} \left\{ 1 - \frac{2 Z_{c1}}{Z_{c1}^2 - Z_{c2}^2} \left[\beta + (\alpha - \delta) Z_{c2} - \gamma Z_{c2}^2 \right] \right\} \tag{13}$$

H_{to} et H_{ro} sont les champs magnétiques transmis et réfléchis en l'absence de couches, donnés par (4) et (5).

Si les couches sont constituées d'un empilement de cristallites ayant des propriétés optiques différentes, la matrice $\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$ est égale au produit des matrices correspondant à chacune des cristallites. Si l'épaisseur de chacune d'elles est faible devant la longueur d'onde, la matrice caractérisant chaque cristallite est de la forme $\overleftrightarrow{1} + \begin{bmatrix} \alpha_n & \beta_n \\ \gamma_n & \delta_n \end{bmatrix}$ et en première approximation on a d'après [11] :

$$\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix} = \sum_n \begin{bmatrix} \alpha_n & \beta_n \\ \gamma_n & \delta_n \end{bmatrix} \qquad (14)$$

Dans cette expression $\begin{bmatrix} \alpha_n & \beta_n \\ \gamma_n & \delta_n \end{bmatrix}$ est la matrice décrivant les propriétés du nième microcristal et $\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix}$ celle décrivant l'ensemble de la couche.

1.3. Expression de la matrice caractéristique en fonction des éléments du tenseur diélectrique.

La matrice $\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$ permet de calculer les composantes tangentielles du champ électromagnétique à l'interface air-cristal en fonction de celles à l'interface substrat-cristal. Nous allons calculer ses éléments en fonction des éléments du tenseur diélectrique du cristal. Nous effectuerons ce calcul au premier ordre en $\eta = 2\pi e/\lambda$, e étant l'épaisseur du cristal et λ la longueur d'onde infrarouge dans le vide. Sauf lorsque le plan d'incidence est un plan de symétrie du cristal les ondes ordinaire et extraordinaire transmises dans le substrat ainsi que l'onde réfléchie sont polarisées elliptiquement. L'onde transverse magnétique subit une variation $\Delta\vec{H}_{//}$ suivant x (absorption) et une variation $\Delta\vec{H}_{\perp}$ suivant y (ellipticité). Ces deux variations sont de l'ordre de η. L'intensité transmise est proportionnelle à :

$$|\vec{H}_t|^2 = |\vec{H}_{to} + \Delta\vec{H}_{//} + \Delta\vec{H}_{\perp}| = |\vec{H}_{to}|^2 + 2\vec{H}_{to}.\Delta\vec{H}_{//} + 2\vec{H}_{to}.\Delta\vec{H}_{\perp} + |\Delta\vec{H}_{//}|^2 + |\Delta\vec{H}_{\perp}|^2$$

$$= 0 \qquad \{\eta^2 \qquad \{\eta^2$$

Seul le terme $2\vec{H}_{to}.\Delta\vec{H}_{//}$ apporte une contribution du 1er ordre en η à l'absorption, et en particulier les phénomènes d'ellipticité ($\Delta\vec{H}_{\perp}$) ont un effet du 2ème ordre.

Le plan (yz) étant le plan d'incidence, le champ électromagnétique ne dépend pas de x. La loi de Descartes impose que la composante tangentielle des vecteurs d'onde soit la même. Toutes les composantes du champ électromagnétique dans le cristal sont donc de la forme :

$$A(x,y,z,t) = A(z)\exp i[\tfrac{\omega}{c}(n_1 \sin\hat{i})y - \omega t] \qquad (15)$$

Nous cherchons à calculer la variation avec z de H_x et E_y (composantes tangentielles du champ électromagnétique) dans le cristal. Or les deux équations de Maxwell donnent l'expression de cette variation :

$$\mathrm{rot}\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \Longrightarrow \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{\partial E_z}{\partial y} + \frac{1}{c}\frac{\partial H_x}{\partial t} \qquad (16)$$

$$\mathrm{rot}\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \Longrightarrow \frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{1}{c}\frac{\partial D_y}{\partial t} \qquad (17)$$

Il faut ajouter à ces équations générales, celles qui caractérisent les propriétés optiques du cristal, à savoir :

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{xx}E_x + \varepsilon_{xy}E_y + \varepsilon_{xz}E_z \\ D_y &= \varepsilon_{yx}E_x + \varepsilon_{yy}E_y + \varepsilon_{yz}E_z \\ D_z &= \varepsilon_{zx}E_x + \varepsilon_{zy}E_y + \varepsilon_{zz}E_z \end{aligned} \qquad (18)$$

avec $\varepsilon_{i,j} = \varepsilon_{j,i}$; i,j = x, y, z (relation d'Onsager)

Compte tenu de ces dernières équations, $\partial E_y/\partial z$ et $\partial H_x/\partial z$ prennent la forme :

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -\frac{i\omega}{c}\left\{\frac{n_1 \sin\hat{i}\ \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}}E_y + \left[1 - \frac{n_1^2 \sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}}\right]H_x + \frac{n_1 \sin\hat{i}\ \varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}}E_x\right\} \qquad (19)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} = -\frac{i\omega}{c}\left\{(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}})E_y + \frac{n_1 \sin i\ \varepsilon_{yz}}{\varepsilon_{zz}}H_x + \left[\varepsilon_{yx} - \frac{\varepsilon_{yz}\varepsilon_{zx}}{\varepsilon_{zz}}\right]E_x\right\} \qquad (20)$$

Ces dernières équations sont valables quelle que soit l'épaisseur du cristal. Elles peuvent être intégrées si E_x n'intervient pas, ce qui est le cas si :

i) le plan d'incidence est un plan de symétrie du cristal ; le champ électromagnétique reste polarisée linéairement ($E_x \equiv 0$) et les équations (19) et (20) s'intègrent quelle que soit l'épaisseur du cristal car ε_{zx} et ε_{yx} sont nuls :

$$\begin{bmatrix} E_y(e) \\ H_x(e) \end{bmatrix} = e^{-ia\eta} \begin{bmatrix} \cos(\sqrt{bc}\eta & -i\sqrt{\frac{b}{c}}\sin(\sqrt{bc}\eta) \\ -i\sqrt{\frac{c}{b}}\sin(\sqrt{bc}\eta) & \cos(\sqrt{bc}\eta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_y(o) \\ H_x(o) \end{bmatrix}$$

avec :

$$a = \frac{n_1 \sin\hat{i}\ \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \quad ; \quad b = 1 - \frac{n_1^2 \sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}} \quad ; \quad c = \varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{zy}^2}{\varepsilon_{zz}}$$

ii) l'épaisseur du cristal est faible devant la longueur d'onde. Le terme E_x est de l'ordre de η et par intégration sur l'épaisseur e du cristal, apporte une contribution de l'ordre de η^2 que l'on peut négliger. Par intégration des équations (19) et (20) on obtient immédiatement :

$$\begin{bmatrix} E_y(e) \\ H_x(e) \end{bmatrix} = \left\{ \overleftrightarrow{1} - i\eta \begin{bmatrix} \frac{n_1 \sin\hat{i}\ \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} & 1 - \frac{n_1^2 \sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}} \\ \varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}} & \frac{n_1 \sin\hat{i}\ \varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} E_y(o) \\ H_x(o) \end{bmatrix} \qquad (21)$$

1.4. Calcul de l'amplitude des ondes transmises et réfléchies.

La comparaison des équations (21) et (11) donne la valeur des éléments de la matrice $\begin{bmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{bmatrix}$ et permet ainsi grâce à (12) et (13) de calculer l'amplitude des champs électromagnétiques transmis et réfléchi :

$$H_t = H_{to}\left\{1 + i\eta\left[n_1 \sin\hat{i}\,\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} + \frac{1}{Z_{c1}+Z_{c2}}\left(Z_{c1}Z_{c2}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right) + 1 - \frac{n_1^2\sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}}\right)\right]\right\} \qquad (22)$$

$$H_r = H_{ro}\left\{1 + \frac{2i\eta Z_{c1}}{Z_{c1}^2 - Z_{c2}^2}\left[1 - \frac{n_1^2\sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}} - Z_{c2}^2\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right)\right]\right\} \qquad (23)$$

Les substrats utilisés sont de deux natures :

i) les substrats transparents pour lesquels l'impédance caractéristique $Z_{c2} = \cos\hat{r}/n_2$ est réelle. L'expression du champ magnétique transmis s'écrit alors, au premier ordre en η :

$$H_t = H_{to}\left\{1 - i\eta\left[n_1 \sin\hat{i}\ \mathrm{Im}\,\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}} + \frac{1}{Z_{c1}+Z_{c2}}\left(Z_{c1}Z_{c2}\,\mathrm{Im}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right) + n_1^2\sin^2\hat{i}\ \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)\right)\right]\right\} \qquad (24)$$

ii) les substrats métalliques pour lesquels l'indice n_2, donc l'impédance caractéristique Z_{c2} est complexe. Dans la pratique $|n_2| \gg 1$ ce qui permet d'écrire :

$$Z_{c2} = \frac{\cos\hat{r}}{n_2} = \frac{1}{n_2}\sqrt{\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\sin^2\hat{i}\right)} \approx \frac{1}{n_2}$$

d'où :

$$H_r \approx H_{ro}\left\{1 + \frac{2i\eta\,\frac{\cos\hat{i}}{n_1}}{\frac{\cos^2\hat{i}}{\varepsilon_1} - \frac{1}{\varepsilon_2}}\left[\left(1 - \frac{n_1^2\sin^2\hat{i}}{\varepsilon_{zz}}\right) - \frac{1}{\varepsilon_2}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right)\right]\right\} \qquad (25)$$

$(\varepsilon_1 = n_1^2\ ;\ \varepsilon_2 = n_2^2)$.

2. EXPRESSION DU TENSEUR DIELECTRIQUE EN FONCTION DE L'INTENSITE ET DE L'ORIENTATION DES MOMENTS DE TRANSITION.

2.1. Cristaux ayant une molécule par maille.

L'absorption infrarouge est due à l'oscillation des dipôles, en déphasage avec le champ électrique. Le champ électrique local $\vec{\mathcal{E}} = \vec{\mathcal{E}}\cos\omega t$ induit un moment électrique $\vec{p}$ à l'emplacement du groupement entrant en résonance. Ce moment électrique est parallèle au moment de transition $\vec{\mu}_j$ et peut donc s'écrire :

$$\vec{p} = \alpha(\vec{u}_j . \overleftarrow{u}_j)\vec{\mathcal{E}} \qquad (25bis)$$

où $\vec{u}_j$ est le vecteur unitaire parallèle à μ, α la polarisabilité complexe du groupement chimique et $\overleftarrow{u}_j$ le transposé de $\vec{u}_j$.

Le champ électrique local $\vec{\mathcal{E}}$ est relié au champ macroscopique $\vec{E}$ intervenant dans les équations de Maxwell par la relation de Lorentz :

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + \frac{4\pi\vec{P}}{3} + \sum_k \frac{3(\overleftarrow{r}_k \cdot \vec{p}_k)\vec{r}_k - r_k^2 \vec{p}_k}{r_k^5} \qquad (26)$$

où $\vec{P}$ est la polarisation moyenne du milieu à la fréquence ω. La somme s'étend à tous les dipôles oscillant à la fréquence ω situés à l'intérieur de la sphère de Lorentz.

Dans un cristal ayant une molécule par maille tous les moments dipolaires $\vec{p}_j$ ont une valeur commune $\vec{p}$ (la sphère de Lorentz ayant un rayon bien inférieur aux longueurs d'onde infrarouge). La relation (26) s'écrit :

$$\vec{\mathcal{E}} = \vec{E} + \frac{4\pi N\vec{p}}{3} + \overleftrightarrow{a}\vec{p} \qquad (27)$$

où N est le nombre de moments dipolaires par unité de volume ;

$\overleftrightarrow{a}$ est l'opérateur $\sum_k \frac{3\vec{r}_k\overleftarrow{r}_k - r_k^2}{r_k^5}$, cet opérateur a la symétrie du réseau cristallin. Il est nul pour un système cubique.

En reportant la valeur du champ électrique local (27) dans l'expression du moment électrique (25bis) on obtient :

$$\vec{p} = (1 - \frac{4\pi}{3} N\alpha\vec{u}\vec{u} - \alpha\vec{u}\vec{u}\overleftrightarrow{a})^{-1} \alpha\vec{u}\vec{u}.\vec{E}$$

Cette expression peut se simplifier car $\vec{u}$ est vecteur propre du premier opérateur avec la valeur propre :

$$\frac{1}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3} - \alpha\vec{u}\overleftrightarrow{a}\vec{u}}$$

$$\vec{p} = \frac{\alpha\,\vec{u}\,\vec{u}\,\vec{E}}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3} - \alpha\,\vec{u}\overleftrightarrow{a}\vec{u}} = \alpha_1\vec{u}\,\vec{u}\,\vec{E} \qquad (28)$$

L'expression qui relie le moment électrique et le champ macroscopique $\vec{E}$ a exactement la même forme que celle qui le relie au champ local $\vec{\xi}$, à une renormalisation près de la polarisabilité. Il en résulte qu'au voisinage de la vibration de fréquence ω_j le tenseur diélectrique s'écrit :

$$\overleftrightarrow{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_o\overleftrightarrow{1} + 4\pi N\alpha_1\vec{u}\,\vec{u} = \varepsilon_o\overleftrightarrow{1} + [\varepsilon'(\omega-\omega_j) + i\varepsilon''(\omega-\omega_j)]\vec{u}_j.\vec{u}_j \qquad (29)$$

ε_o est la constante diélectrique en l'absence d'absorption. Le tenseur diélectrique a une seule composante imaginaire orientée dans la direction du moment de transition. Ceci était attendu puisque la polarisabilité des groupements est unidirectionnelle parallèlement aux moments de transition.

Dans le repère (x,y,z) lié au substrat l'orientation de $\vec{\mu}_j$ est définie par l'angle θ_j avec la normale z au plan du substrat et l'angle ϕ_j de sa projection dans le plan (Figure 2). On a alors :

$$\vec{u}_j = \begin{bmatrix} \sin\theta_j\cos\phi_j \\ \sin\theta_j\sin\phi_j \\ \cos\theta_j \end{bmatrix}$$

et :

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} = \varepsilon_o\overleftrightarrow{1} + [\varepsilon'(\omega-\omega_j) + i\varepsilon''(\omega-\omega_j)]M(\theta_j,\phi_j) \qquad (30)$$

avec :

$$M(\theta_j,\phi_j) = \begin{bmatrix} \sin^2\theta_j\cos^2\phi_j & \sin^2\theta_j\sin\phi_j\cos\phi_j & \sin\theta_j\cos\theta_j\cos\phi_j \\ \sin^2\theta_j\sin\phi_j\cos\phi_j & \sin^2\theta_j\sin^2\phi_j & \sin\theta_j\cos\theta_j\sin\phi_j \\ \sin\theta_j\cos\theta_j\cos\phi_j & \sin\theta_j\cos\theta_j\sin\phi_j & \cos^2\theta_j \end{bmatrix} \quad (31)$$

2.2. Cas particulier des faibles absorptions.

Dans le cas des faibles absorptions le champ électrique rayonné par les moments dipolaires voisins est faible devant le champ électrique $\vec{E}$ si bien que la transition s'effectue avec une probabilité par unité de temps :

$$P = \frac{\pi}{2\hbar^2} (\overleftarrow{\mu}_j . \vec{E})^2 \rho(\omega-\omega_j)$$

$\overleftarrow{\mu}$ est le moment de transition et $\rho(\omega-\omega_j)$ la forme de raie.

S'il y a N moments de transition par unité de volume, la puissance absorbée par unité de volume est :

$$w = NP\hbar\omega = \frac{\pi}{2\hbar^2} N\hbar\omega (\overleftarrow{\mu}_j . \vec{E})^2 \rho(\omega-\omega_j) \quad (32)$$

Cette même puissance se calcule en fonction de la partie imaginaire du tenseur diélectrique [38] :

$$w = \frac{\omega}{8\pi} (\overleftrightarrow{\varepsilon}''(\omega)\vec{E}).\vec{E} \quad (33)$$

La comparaison de (32) et (33) permet d'exprimer la valeur de $\varepsilon''(\omega-\omega_j)$ intervenant dans (30) en fonction de l'intensité des moments de transition et de leur concentration :

$$\varepsilon''(\omega-\omega_j) = \frac{4\pi^2}{\hbar} N|\mu_j|^2 \rho(\omega-\omega_j) \quad (34)$$

$\varepsilon'(\omega-\omega_j)$ se calcule à partir de $\varepsilon''(\omega-\omega_j)$ en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

2.3. Cristaux ayant deux molécules par maille.

Dans le cas où il y a deux molécules par maille, suivant l'importance de leur interaction la dégénérescence entre les vibrations des groupements homologues peut être levée ou non. Dans le cas où elle est levée suivant deux fréquences ω_1 et ω_2, chaque moment de transition $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ est polarisé suivant un des éléments de symétrie du réseau cristallographique, s'ils existent. Au voisinage des fréquences ω_1 et ω_2 le tenseur diélectrique a une composante imaginaire parallèlement à $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ respectivement. Dans le cas où la dégénérescence n'est pas levée le tenseur diélectrique a deux composantes imaginaires dans le plan $(\vec{\mu}_1,\vec{\mu}_2)$. La partie imaginaire de l'ellipsoïde diélectrique est une ellipse située dans le plan $(\vec{\mu}_1,\vec{\mu}_2)$. Si une des molécules se déduit de l'autre par un des éléments de symétrie du cristal, l'ellipse est symétrique par rapport à cet élément. Le rapport entre ces deux axes est fonction de l'orientation de $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ et de l'interaction entre les différents moments de transition (éq. 26). Cette dernière ne peut être calculée sans une connaissance très précise de la structure cristallographique.

3. CALCUL DU DICHROISME LORS DES EXPERIENCES DE TRANSMISSION.

3.1. Influence de la nature du substrat.

a) Influence des réflexions multiples dans le substrat.

Dans la pratique les mesures de l'absorption infrarouge sont effectuées dans les conditions expérimentales représentées sur la figure 3 : l'intensité du faisceau infrarouge est mesurée lorsque celui-ci est ressorti du substrat. Le faisceau infrarouge subit des réflexions multiples d'une face à l'autre du substrat. Or d'après (25), l'amplitude du champ magnétique réfléchi dépend des propriétés optiques des cristallites et en particulier varie au voisinage d'une absorption. Nous nous proposons de calculer l'importance de cette contribution en comparaison de la fraction de lumière transmise directement. Le substrat étant toujours bien plus épais que la longueur d'onde, nous supposerons qu'il n'y a pas cohérence de phase entre ses deux interfaces. La méthode matricielle ne s'applique plus

dans ce cas. Le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente I_i se calcule en utilisant la méthode d'Airy [72] (Figure 3) :

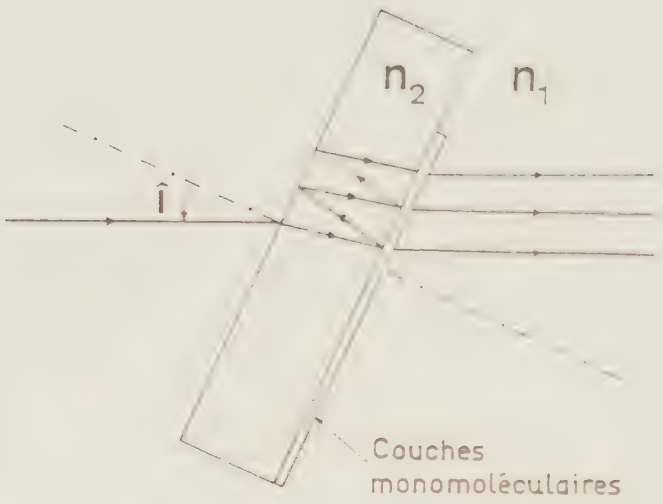


Fig. 3 - Schéma de réflexion multiple dans le substrat.

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{|t_{12o}|^2 |t_{21}|^2}{1 - |r_{21o}|^2 |r_{21}|^2}$$

D'après (22) et (23) les termes communs à t_{12} et r_{21}, que l'on obtient en permutant les indices 1 et 2 dans (23), sont de la forme :

$$|t_{12}|^2 = |t_{12o}|^2 (1-\mu\rho-\mu'\rho')$$

$$|r_{21}|^2 = |r_{21o}|^2 (1-\nu\rho-\nu'\rho')$$

μ, μ', ν et ν' dépendent de l'angle d'incidence, de l'indice du substrat et de celui du milieu ambiant tandis que ρ et ρ' ne dépendent que des propriétés optiques des couches :

$$\rho = \eta \mathrm{Im}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right) \quad ; \quad \rho' = \eta \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)$$

Le développement au premier en η de l'intensité transmise I_t devient :

$$\frac{I_t}{I_i} = \frac{|t_{21o}|^4}{1 - |r_{21o}|^4} (1-\mu\rho-\mu'\rho') \left\{ 1 - \frac{|r_{21o}|^4}{1 - |r_{21o}|^4} (\nu\rho + \nu'\rho') \right\} \quad (35)$$

Les réflexions multiples dans le substrat rajoutent des termes qui, en valeur relative par rapport à l'absorption due à la lumière directement transmise, valent :

$$\frac{|r_{21o}|^4}{1 - |r_{21o}|^4} \frac{\nu}{\mu} = \frac{(Z_{c1} - Z_{c2})^3}{4Z_{c2}(Z_{c1}^2 + Z_{c2}^2)} \qquad \text{pour le terme} \quad \mathrm{Im}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right)$$

$$\frac{|r_{21o}|^4}{1 - |r_{21o}|^4} \frac{\nu'}{\mu'} = - \frac{(Z_{c1} - Z_{c2})^3}{4Z_{c1}(Z_{c1}^2 + Z_{c2}^2)} \qquad \text{pour le terme} \quad \mathrm{Im}\left(- \frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)$$

Tant que l'incidence est inférieure à l'angle de Brewster, le premier terme se rajoute à l'absorption du faisceau direct tandis que le deuxième terme se soustrait. Ces deux termes s'annulent à l'incidence de Brewster, ce qui était prévisible puisqu'il n'y a plus de réflexions dans le substrat. Nous avons représenté sur la figure 4 la contribution des réflexions multiples en valeur relative par rapport à l'absorption du faisceau direct.

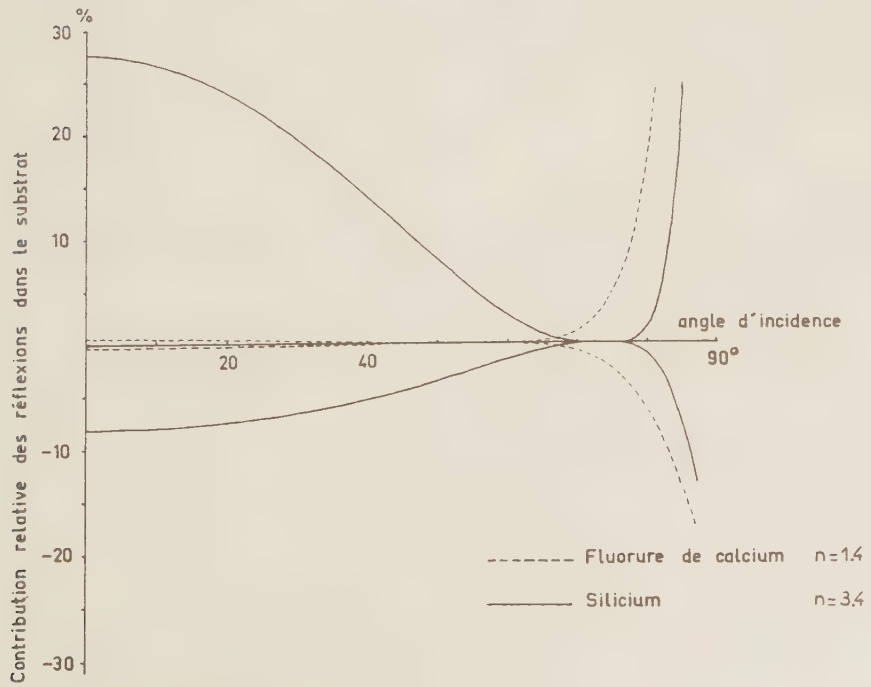


Figure 4

Variation en fonction de l'angle d'incidence de la contribution à l'absorption due aux réflexions multiples dans le substrat.

En deça de l'angle de Brewster cette contribution peut être négligée pour les autres substrats de faible indice (par exemple la fluorine) mais devient importante pour ceux d'indice plus élevé, comme c'est le cas du silicium.

Pour les substrats de faible indice et tant que l'incidence n'est pas rasante, l'intensité transmise peut donc s'écrire (I_{to} est l'intensité transmise en l'absence de cristal) :

$$I_t = I_{to}\left\{1 - 2\eta\left[n_1 \sin\hat{i}\ \mathrm{Im}\left(\frac{\varepsilon_{zy}}{\varepsilon_{zz}}\right) + \frac{1}{Z_{c1}+Z_{c2}}\left(Z_{c1}Z_{c2}\mathrm{Im}\left(\varepsilon_{yy} - \frac{\varepsilon_{yz}^2}{\varepsilon_{zz}}\right) + n_1^2\sin^2\hat{i}\ \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)\right)\right]\right\} \quad (36)$$

b) Influence de l'indice du substrat sur la sensibilité des mesures.

Le signal détecté est proportionnel à la variation totale de flux ΔI_t au voisinage d'une absorption. A incidence normale, cette variation s'écrit compte tenu des réflexions multiples dans le substrat :

$$\Delta I_t = \underbrace{I_{to}}_{\substack{\text{Flux transmis}\\ \text{à travers}\\ \text{le substrat}}} \underbrace{\frac{2Z_{c1}Z_{c2}}{Z_{c1}+Z_{c2}}\left(1 + \frac{(Z_{c1}-Z_{c2})^3}{4Z_{c2}(Z_{c1}^2+Z_{c2}^2)}\right) f(\omega-\omega_i)}_{\text{Absorption relative}}$$

$f(\omega-\omega_i)$ ne dépend que des propriétés optiques des cristallites.

ΔI_t peut s'exprimer en fonction de l'indice du substrat :

$$\Delta I_t = \frac{32 n_1^2 n_2^2}{(n_1+n_2)^5}\left\{1 + \frac{(n_2-n_1)^3}{4n_1(n_1^2+n_2^2)}\right\} f(\omega-\omega_i).$$

Lorsque l'indice du substrat augmente le terme dû aux réflexions multiples compense, mais seulement partiellement, la diminution du flux I_{to} transmis à travers le substrat. Pour une vibration donnée, la variation de flux en fonction de l'indice est représentée sur la figure 5, en la normalisant à 1 lorsque l'indice du substrat tend vers 1, ce qui correspond en fait à l'absorption d'une membrane. Il apparaît sur cette figure que le signal détecté est d'autant plus important que l'indice du substrat est faible. Pour cela, nous avons transféré les couches monomoléculaires sur de la fluorine ($n_2 \simeq 1,4$). De plus dans ce cas, l'expression théorique de l'absorption est simplifiée puisqu'on peut négliger les réflexions multiples d'une face à l'autre du substrat.

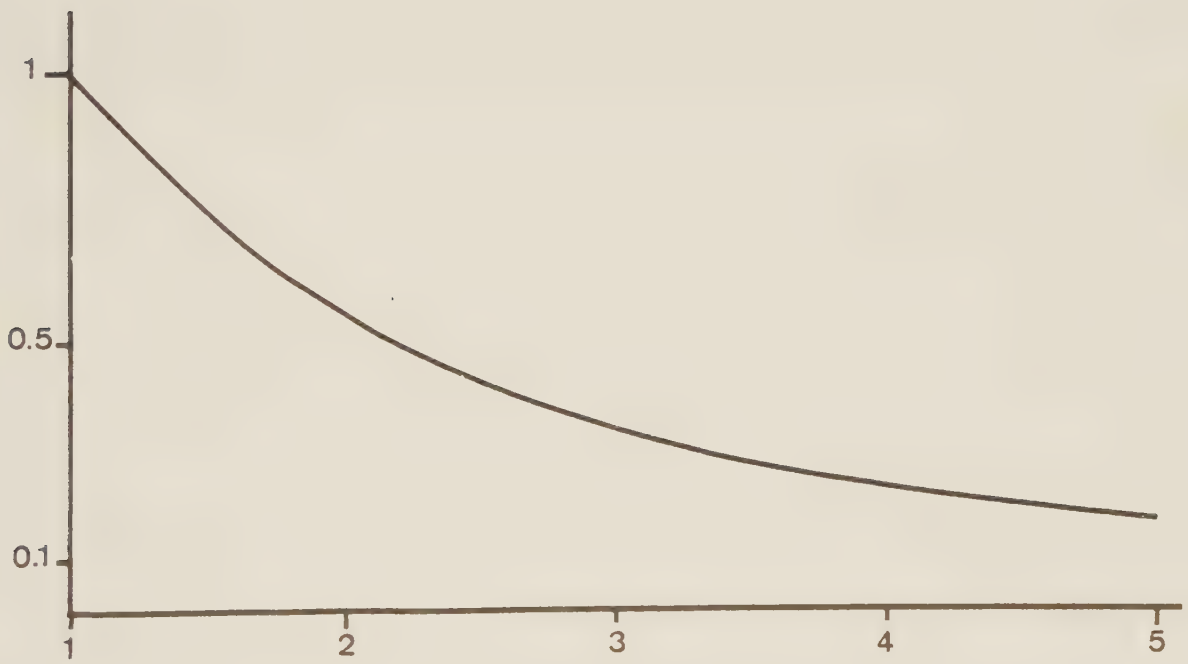


Fig. 5 - Variation du rapport signal/bruit à incidence normale en fonction de l'indice du substrat.

3.2. Calcul du dichroïsme en fonction de l'orientation des moments de transition.

Lorsque le moment de transition d'une vibration donnée est parallèle à un axe de symétrie des cristallites, les éléments du tenseur diélectrique sont reliés de façon simple à son intensité et à son orientation (équations 30, 31 et 34). Il est alors possible grâce à l'expression (36) d'exprimer l'intensité de l'onde transverse magnétique transmise en fonction de l'orientation θ_j du moment de transition :

$$I_t = I_{to}\left\{1 - \frac{2\eta\varepsilon''(\omega-\omega_j)}{(\varepsilon_o+\varepsilon'(\omega-\omega_j)\cos^2\theta_j)^2 + \varepsilon''^2(\omega-\omega_j)\cos^4\theta_j}\right.$$

$$\times\left[\varepsilon_o\sin\theta_j\cos\theta_j\langle\sin\phi_j\rangle n_1\sin\hat{i} + \frac{n_1n_2}{n_2\cos\hat{i} + n_1\cos\hat{r}}\right.$$

$$\left.\left.\times\left(\varepsilon_o^2\sin^2\theta_j\langle\sin^2\phi_j\rangle\frac{\cos\hat{i}\cos\hat{r}}{n_1n_2} + \cos^2\theta_j n_1^2\sin^2\hat{i}\right)\right]\right\}$$

On en déduit la densité optique :

$$2{,}3D = \text{Log}\frac{I_{to}}{I_t} = \frac{2\eta\varepsilon''(\omega-\omega_j)}{(\varepsilon_o+\varepsilon'(\omega-\omega_j)\cos^2\theta_j)^2 + \varepsilon''^2(\omega-\omega_j)\cos^4\theta_j}$$

$$\times\left\{\varepsilon_o\sin\theta_j\cos\theta_j\langle\sin\phi_j\rangle n_1\sin\hat{i} + \frac{n_1n_2}{n_2\cos\hat{i} + n_1\cos\hat{r}}\right.$$

$$\left.\times\left[\varepsilon_o^2\sin^2\theta_j\langle\sin^2\phi_j\rangle\frac{\cos\hat{i}\cos\hat{r}}{n_1n_2} + \cos^2\theta_j n_1^2\sin^2\hat{i}\right]\right\} \quad (37)$$

Les moyennes $\langle\ \rangle$ sont prises sur la distribution d'orientation des cristallites sur le substrat. On remarque sur (37) que la forme de la variation de la densité optique ne dépend que de l'orientation des moments de transition et non de leur intensité. Il faut noter que par suite de l'oscillation de la partie réelle $\varepsilon'(\omega-\omega_j)$, le maximum de la densité optique a lieu pour une fréquence supérieure à ω_j.

Comme nous venons de le voir la densité optique dépend, pour une vibration donnée, de l'inclinaison des moments de transition par rapport à la normale au substrat et de la distribution d'orientation des cristallites sur le substrat. Celle-ci peut être obtenue en étudiant à incidence normale, la variation de la densité optique d'une vibration non dégénérée lorsqu'on tourne le plan de polarisation d'une valeur γ par rapport à une direction fixe liée au substrat. En effet d'après (37), la densité optique s'écrit :

$$2,3D = \frac{2\eta\varepsilon''\sin^2\theta}{(\varepsilon_o+\varepsilon'\cos^2\theta)^2 + \varepsilon''^2\cos^4\theta} \frac{\varepsilon_o^2}{n_1+n_2} \langle\sin^2(\phi-\gamma)\rangle \quad (*)$$

$\langle\sin^2\phi\rangle$ étant alors connu, la détermination de l'inclinaison θ des moments de transition d'une vibration non dégénérée est donnée par la variation avec l'angle d'incidence de la densité optique (équation 37). Dans cette expression intervient la valeur moyenne $\langle\sin\phi\rangle$ dont la relation avec $\langle\sin^2\phi\rangle$ dépend de la forme de la distribution des cristallites sur le substrat. Pour une distribution gaussienne d'écart quadratique σ, centrée autour de $\phi_o = \frac{\pi}{2}$:

$$\langle\sin^2\phi\rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int \exp - [(\phi - \tfrac{\pi}{2})^2/2\sigma^2]\sin^2\phi d\phi = \frac{1 + e^{-2\sigma^2}}{2}$$

$$\langle\sin\phi\rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int \exp - [(\phi - \tfrac{\pi}{2})^2/2\sigma^2]\sin\phi d\phi = \exp-[\sigma^2/2] = (2\langle\sin^2\phi\rangle - 1)^{1/4}$$

Il est cependant possible de s'affranchir du terme en $\langle\sin\phi\rangle$ en étudiant le dichroïsme infrarouge lorsque les couches sont transférées sur les deux faces du substrat. En effet dans ce cas les contributions à la densité optique des couches transférées sur les deux faces s'ajoutent. L'orientation des cristallites transférées sur une face se déduit de celles des cristallites transférées sur l'autre par symétrie par rapport au plan équidistant des deux faces. A un moment de transition faisant un angle θ_1 avec z correspond un moment de transition faisant un angle $\theta_2 = \pi - \theta_1$ (Figure 6) de telle sorte que $\sin\theta_1\cos\theta_1 + \sin\theta_2\cos\theta_2 = 0$.

(*) Pour alléger les formules nous ne ferons plus figurer l'indice j.

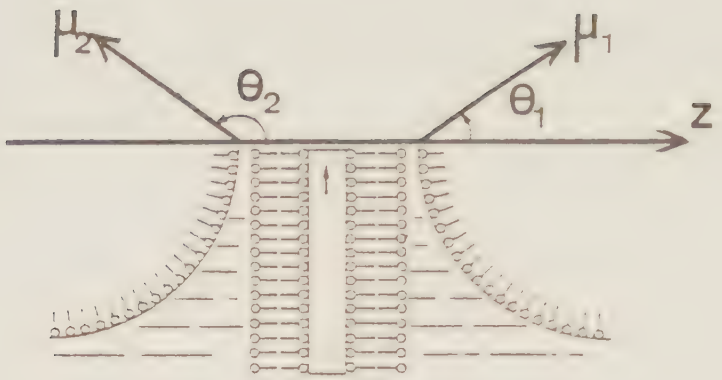


Fig. 6 - Orientation relative des moments de transition dans des couches transférées sur les deux faces du substrat.

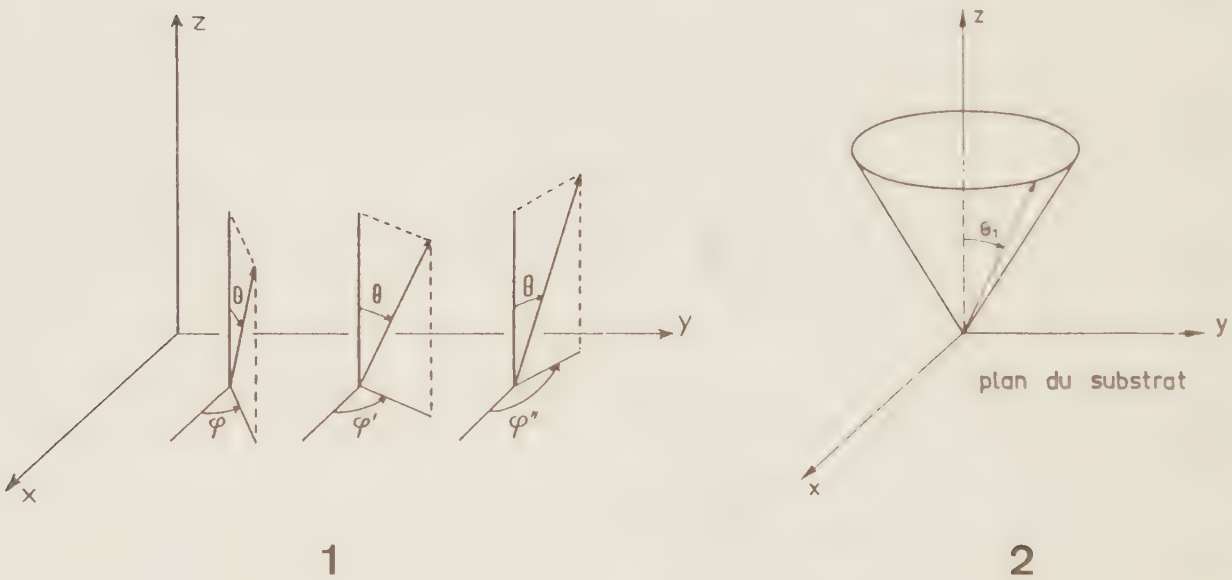


Figure 7

(1) Schéma de cristallites orientées sans aucune direction préférentielle sur la surface du substrat.

(2) Modèle décrivant ces cristallites par un seul cristal uniaxial dont les éléments du tenseur diélectrique sont obtenus en prenant la moyenne par rapport à φ des éléments du tenseur diélectrique de chaque cristallite.

3.3. Exemple de dichroïsme dans quelques cas particuliers.

a) Cristallites distribuées d'une façon aléatoire sur le substrat :

Dans ce cas $\langle \sin\phi \rangle = 0$; $\langle \sin^2\phi \rangle = \frac{1}{2}$. La densité optique est obtenue en reportant ces valeurs dans l'équation (37). Il est intéressant de comparer son expression à celle d'un cristal mince uniaxial d'axe perpendiculaire au substrat, obtenu en prenant la moyenne des éléments du tenseur diélectrique (équations (30) et (31)).

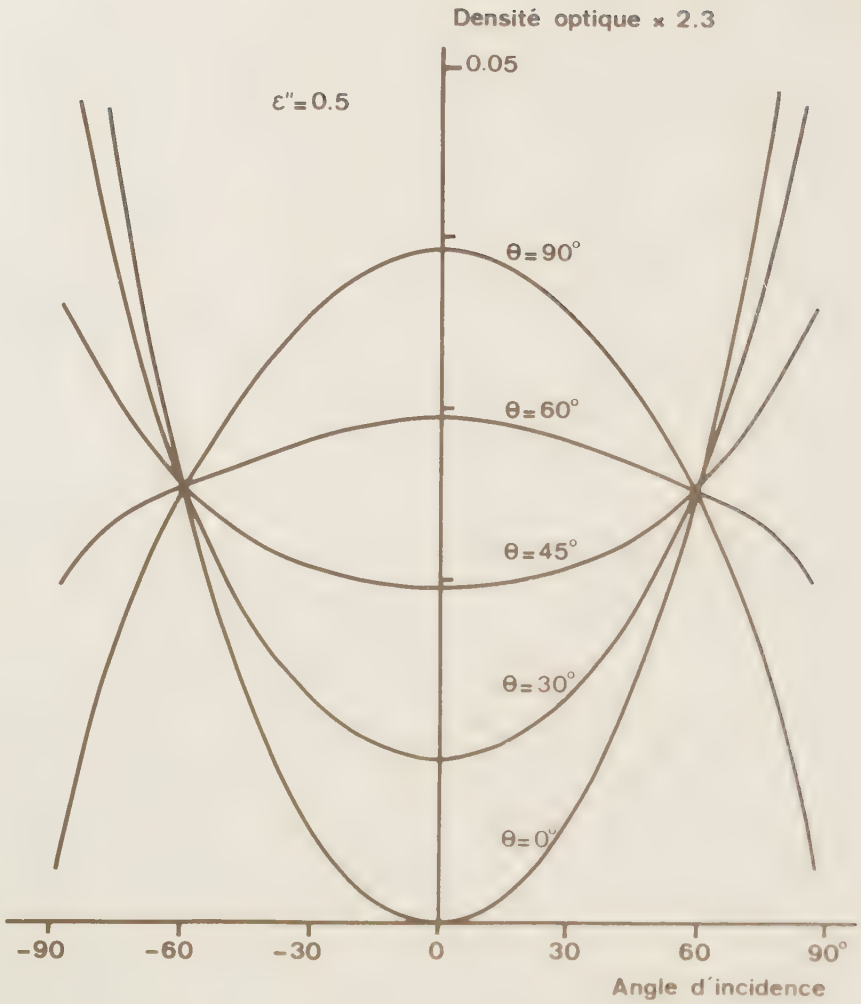
$$\langle \varepsilon_{1xx} \rangle_\phi = \langle \varepsilon_{1yy} \rangle_\phi = \varepsilon_\perp = \varepsilon_o + (\varepsilon_1' + i\varepsilon_1'') \frac{\sin^2\theta_1}{2}$$

$$\langle \varepsilon_{1zz} \rangle_\phi = \varepsilon_{/\!/} = \varepsilon_o + (\varepsilon_1' + i\varepsilon_1'')\cos^2\theta_1$$

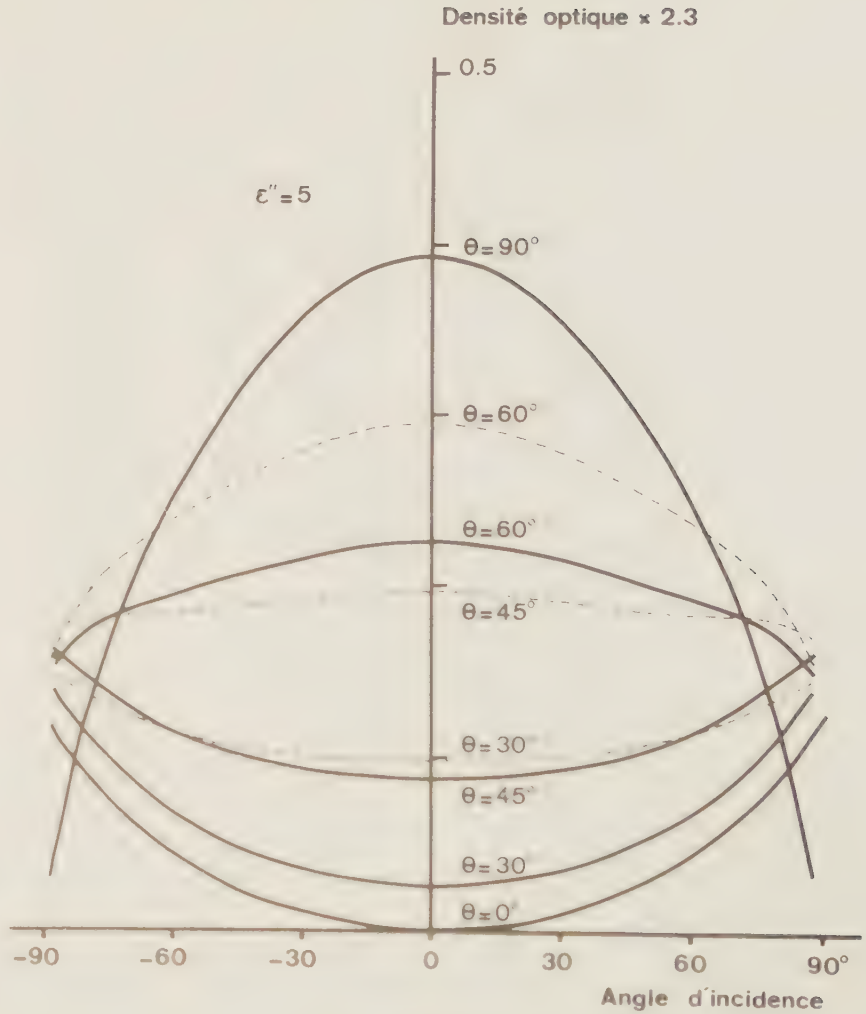
Tous les éléments non diagonaux sont nuls. Nous avions calculé précédemment [39, 40] l'absorption d'un tel cristal en utilisant un formalisme classique [21]. Mais elle peut être obtenue directement en reportant dans l'expression générale (36) les valeurs des éléments du tenseur diélectrique. La densité optique s'écrit alors :

$$2,3D_1 = \frac{2\eta\varepsilon_1'' n_1 n_2}{n_2\cos\hat{i} + n_1\cos\hat{r}} \left\{ \sin^2\theta_1 \frac{\cos\hat{i}\cos\hat{r}}{2n_1n_2} + \frac{\cos^2\theta_1 n_1^2 \sin^2\hat{i}}{(\varepsilon_o+\varepsilon_1\cos^2\theta_1)^2 + \varepsilon''^2\cos^4\theta_1} \right\} \qquad (38)$$

Nous avons comparé sur la figure 8 les valeurs de la densité optique données par les deux modèles pour différentes intensités et différentes orientations du moment de transition. Pour de faibles absorptions ($\varepsilon'' << \varepsilon_o$) les résultats coïncident (Figure 8.a). En effet dans ce cas la direction et l'amplitude du champ électrique est fonction essentiellement de la constante diélectrique ε_o. L'absorption, proportionnelle à $\langle (\vec{\mu}.\vec{E})^2 \rangle_\phi$, n'est qu'une faible perturbation et la moyenne est la même, qu'elle soit calculée sur l'orientation des moments de transition à l'intérieur d'un cristal ou sur l'orientation des différents cristaux. Par contre lorsque l'absorption est beaucoup plus importante que la dispersion ($\varepsilon'' >> \varepsilon_o$), les résultats divergent nettement car l'amplitude et l'orientation du champ électrique dépendent cette fois-ci de la partie imaginaire du tenseur diélectrique qui est différente dans les deux modèles (Figure 8b).



(a)



(b)

Fig. 8 - Variation en fonction de l'angle d'incidence de la densité optique dans le cas de cristallites distribuées isotropiquement sur le substrat. Les différentes inclinaisons θ sont indiquées pour chaque courbe.
En pointillé les résultats obtenus pour un cristal uniaxial.
$\eta = 0,2$; $\varepsilon_o = 2,25$; indice du substrat $n_2 = 1,4$.

Prendre la moyenne de l'absorption sur l'orientation des différents microcristaux est une meilleure approche de la réalité microscopique des couches mais moyenner les éléments du tenseur diélectrique est un modèle plus simple à calculer [40]. Pour des couches optiquement isotropes dans le plan du substrat ce dernier modèle constitue une excellente approximation dans le cas d'absorptions faibles ou lorsque les moments de transition sont orientés dans une direction voisine de la normale au plan des couches ou dans une direction voisine de ce plan. Il est cependant clair qu'il ne peut absolument pas rendre compte de l'absorption infrarouge de couches dont les cristallites sont orientées dans une même direction.

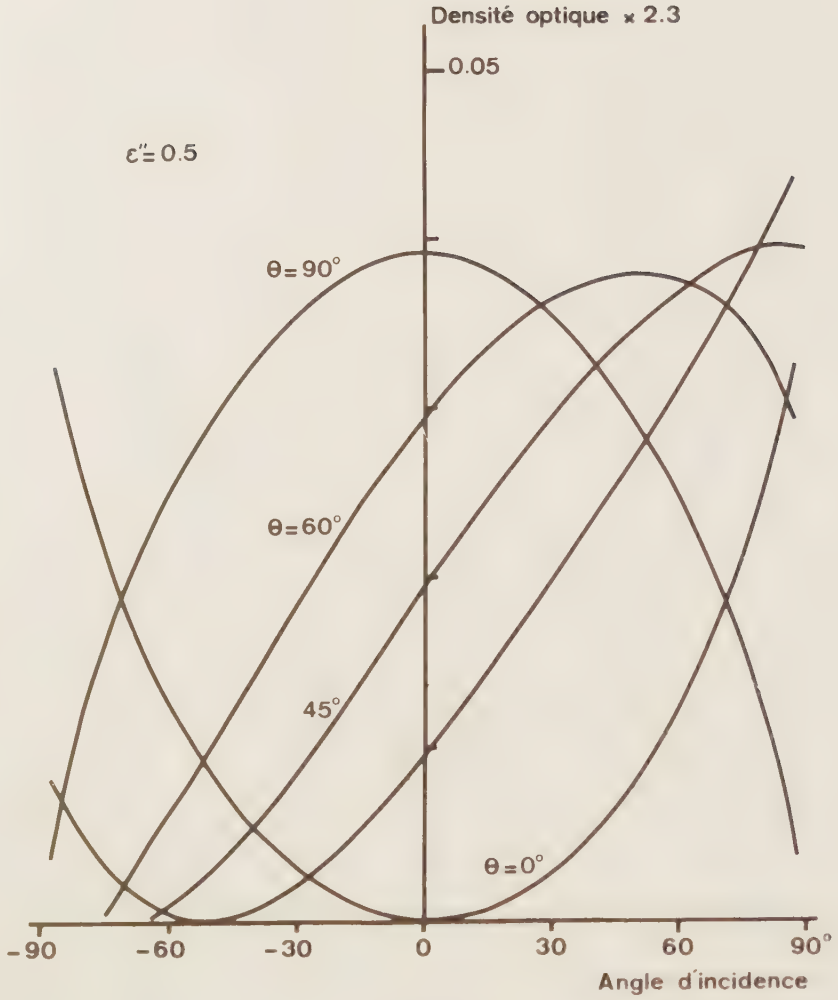
b) Cristallites orientées dans une même direction.

Sur la figure 9 est représentée la variation avec l'angle d'incidence de la densité optique de couches formées de cristallites orientées parallèlement les unes aux autres ; les propriétés optiques de chacune d'elles sont les mêmes que dans le cas isotrope. Le plan d'incidence est choisi parallèlement aux moments de transition étudiés. Dans ce cas $\langle \sin\phi \rangle = \langle \sin^2\phi \rangle = 1$. La densité optique a alors pour expression :

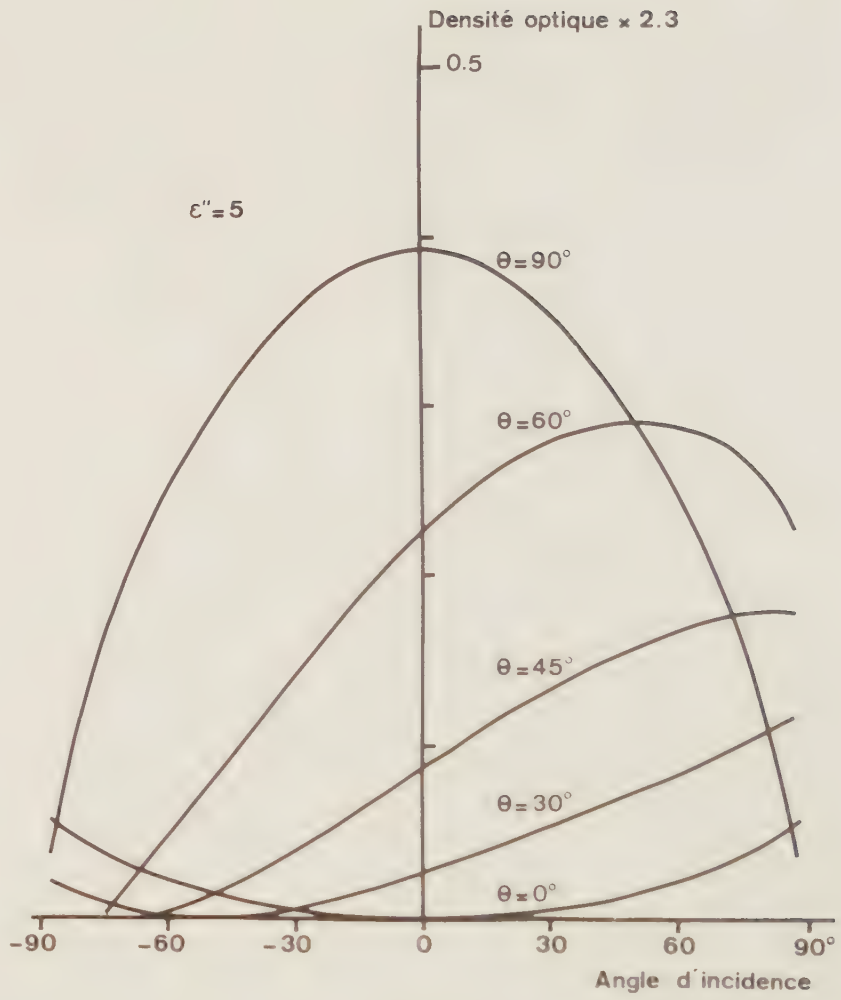
$$D = \frac{1}{2,3} \frac{2\eta\varepsilon''}{(\varepsilon_o+\varepsilon'\cos^2\theta)^2 + \varepsilon''^2\cos^4\theta} \left\{ \varepsilon_o \sin\theta\cos\theta \; n_1 \sin\hat{i} + \right.$$

$$\left. + \frac{n_1 n_2}{n_2\cos\hat{i} + n_1\cos\hat{r}} \left(\varepsilon_o^2 \sin^2\theta \; \frac{\cos\hat{i}\cos\hat{r}}{n_1 n_2} + \cos^2\theta \; n_1^2 \sin^2\hat{i} \right) \right\} \qquad (39)$$

Sauf lorsque les moments de transition sont orientés dans le plan des couches ou perpendiculairement à ce plan, la densité optique dépend du signe de l'angle d'incidence. D'une façon très simplifiée, en négligeant tout phénomène de réfraction, on peut dire qu'elle est maximale lorsque le champ électrique incident est parallèle aux moments de transition et minimale lorsqu'il leur est perpendiculaire. On peut noter que la forme des courbes varie notablement pour une faible variation de l'orientation des moments de transition.



(a)



(b)

Fig. 9 - Variation en fonction de l'angle d'incidence de la densité optique dans le cas de cristallites orientées dans une même direction pour des couches transférées sur une face du substrat. Les différentes inclinaisons θ des moments de transition sont indiquées pour chaque courbe.

$\eta = 0,1$; $\varepsilon_o = 2,25$; indice du substrat $n_2 = 1,4$.

c) Couches transférées sur les deux faces du substrat.

Dans ce cas, par suite de la symétrie d'orientation des molécules sur les deux faces du substrat (Figure 6) la variation de la densité optique ne dépend plus du signe de l'angle d'incidence :

$$D = \frac{1}{2,3} \frac{4\eta\varepsilon''}{(\varepsilon_o+\varepsilon'\cos^2\theta)^2 + \varepsilon''^2\cos^4\theta} \frac{n_1 n_2}{n_2\cos\hat{i} + n_1\cos\hat{r}}$$

$$\times \left(\varepsilon_o^2 \sin^2\theta \langle\sin^2\phi\rangle \frac{\cos\hat{i}\cos\hat{r}}{n_1 n_2} + \cos^2\theta\, n_1^2 \sin^2\hat{i}\right) \qquad (40)$$

$\eta = \frac{2\pi e}{\lambda}$ correspond à l'épaisseur des couches sur une face du substrat. La variation de la densité optique ne dépend plus du sens d'orientation des cristallites sur le substrat ; en effet elle est invariante si on change ϕ en $\phi + \pi$. Les expériences de dichroïsme à incidence variable effectuées lorsque les couches sont transférées sur les deux faces du substrat laissent subsister une ambiguïté sur la distribution d'orientation ϕ des cristallites sur le substrat. Il en est d'ailleurs de même des expériences à incidence normale lorsqu'on fait tourner le champ électrique dans le plan du substrat : en effet $\sin\hat{i} = 0$ et l'absorption est aussi invariante si on change ϕ en $\phi + \pi$. Nous avons représenté sur la figure 10 la variation de la densité optique lorsque les cristallites sont orientées parallèlement les unes aux autres ($\langle\sin^2\phi\rangle = 1$). Les formes des courbes pour des angles θ voisins sont nettement moins différenciées que lorsque les multicouches ne sont transférées que sur une face du substrat, surtout pour des moments de transition orientés dans une direction voisine du plan des couches. Lorsque les cristallites ont une distribution d'orientation isotrope dans le plan du substrat, la variation de la densité optique est la même que les couches soient transférées sur une face ou les deux faces du substrat. Sa valeur est simplement doublée pour des couches transférées sur les deux faces.

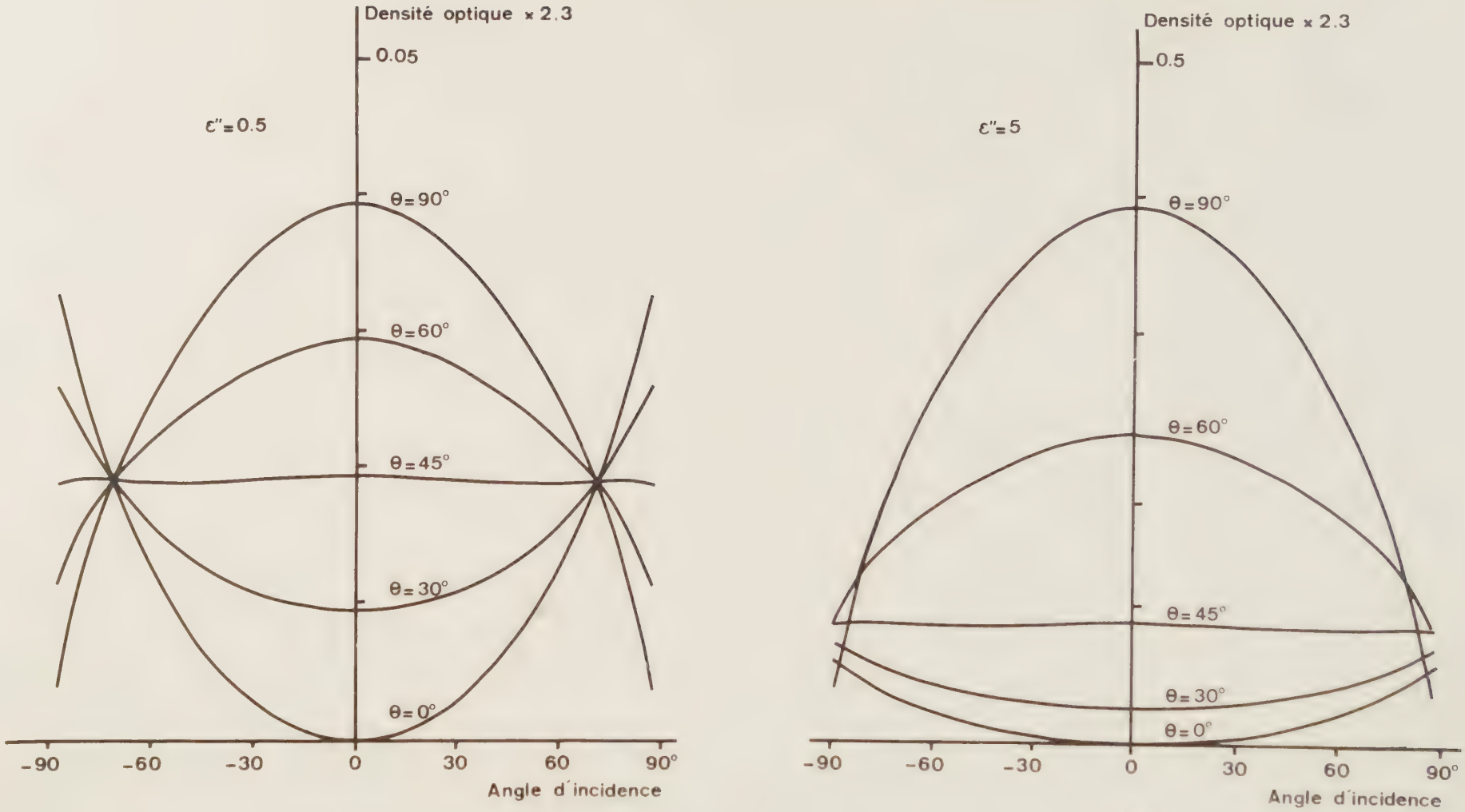


Fig. 10 - Variation en fonction de l'angle d'incidence de la densité optique dans le cas de cristallites orientées dans une même direction pour des couches transférées sur les deux faces du substrat. Les différentes inclinaisons θ des moments de transition sont indiquées pour chaque courbe.

$\eta = 0,05$; $\varepsilon_o = 2,25$; indice du substrat : $n_2 = 1,4$

4. CALCUL DE L'ABSORPTION LORS DES EXPERIENCES DE REFLEXION.

L'intensité de l'onde transverse magnétique réfléchie à la surface d'une surface métallique sur laquelle est déposé un film absorbant peut se calculer à partir de l'équation générale (25). Son expression est un peu compliquée par le fait que ε_2 est une quantité complexe. Elle se simplifie dans le cas où l'incidence n'est pas rasante de telle sorte que $\left|\frac{1}{\varepsilon_2}\right| \ll \cos^2\hat{i} < 1$. On a alors :

$$H_r \approx H_{ro}\left\{1 - \frac{4\eta n_1^3 \sin^2\hat{i}}{\cos\hat{i}}\ \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)\right\} \qquad (41)$$

Dans ces conditions la densité optique s'écrit :

$$D = \frac{1}{2,3}\ \frac{8\eta n_1^3 \sin^2\hat{i}}{\cos\hat{i}}\ \mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right) \qquad (42)$$

Cette dernière expression montre que l'absorption ne dépend que de la composante des moments de transition normale au substrat, ce qui était attendu puisqu'au voisinage de la surface métallique le champ électrique est polarisé selon cette direction. La densité optique est d'autant plus importante que l'incidence est grande. On a donc intérêt à effectuer les expériences sous une incidence assez forte tout en respectant la condition $\hat{i} < \hat{i}_{max}$. Pour des angles d'incidence supérieurs à cette valeur la composante du champ électrique parallèle au plan du substrat n'est plus négligeable [31] si bien que la densité optique dépend à la fois des composantes normale et tangentielle des moments de transition.

Si le substrat est recouvert d'une couche d'oxyde (comme c'est le cas de l'aluminium) d'épaisseur η^{ox} faible devant la longueur d'onde et de constante diélectrique ε_{zz}^{ox}, la densité optique s'écrit alors, compte tenu de (14) :

$$D = \frac{8n_1^3 \sin^2\hat{i}}{2,3\ \cos\hat{i}}\left\{\eta^{ox}\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}^{ox}}\right) + \eta\,\mathrm{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}\right)\right\} \qquad (43)$$

Il en résulte que cette couche d'oxyde n'apporte pas de contribution à l'absorption si son indice de réfraction est réel, comme c'est le cas de l'alumine [67].

Le terme $\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}})$ peut s'expliciter en fonction des parties réelles et imaginaires de ε_{zz} :

$$\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}}) = \frac{\varepsilon''_{zz}(\omega-\omega_j)}{\varepsilon'^{2}_{zz}(\omega-\omega_j) + \varepsilon''^{2}_{zz}(\omega-\omega_j)}$$

Au voisinage de la fréquence ω_j, $\varepsilon'(\omega-\omega_j)$ oscille, conformément aux relations de Kramers-Kronig. Supposons que la variation de ε''_{zz} est lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Delta\omega_j$:

$$\varepsilon''_{zz}(\omega-\omega_j) = \frac{\varepsilon''_{max}}{1 + 4\frac{(\omega-\omega_j)^2}{\Delta\omega_j^2}}$$

Si $\omega_j >> \Delta\omega_j$, ce qui est toujours le cas pour les vibrations infrarouge, $\varepsilon'_{zz}(\omega-\omega_j)$ oscille selon la loi [41] :

$$\varepsilon'_{zz}(\omega-\omega_j) = \varepsilon_o + 2\varepsilon''_{max}\frac{\frac{\omega-\omega_j}{\Delta\omega_j}}{1 + 4\frac{(\omega-\omega_j)^2}{\Delta\omega_z^2}}$$

Il est facile de se rendre compte que le maximum de $\varepsilon''_{zz}/(\varepsilon'^{2}_{zz} + \varepsilon''^{2}_{zz})$ a lieu pour une fréquence $\omega = \omega_j + (\varepsilon''_{max}/\varepsilon_o)\Delta\omega_j$, déplacée vers les hautes fréquences. Ce phénomène a été expérimentalement mis en évidence par Greenler [24]. Il a pour origine le fait que pour deux fréquences symétriques par rapport à ω_j, ε''_{zz} a la même valeur alors que ε'_{zz} est plus faible de telle sorte que $\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}})$ prend une valeur supérieure pour une plus grande fréquence (Figure 11).

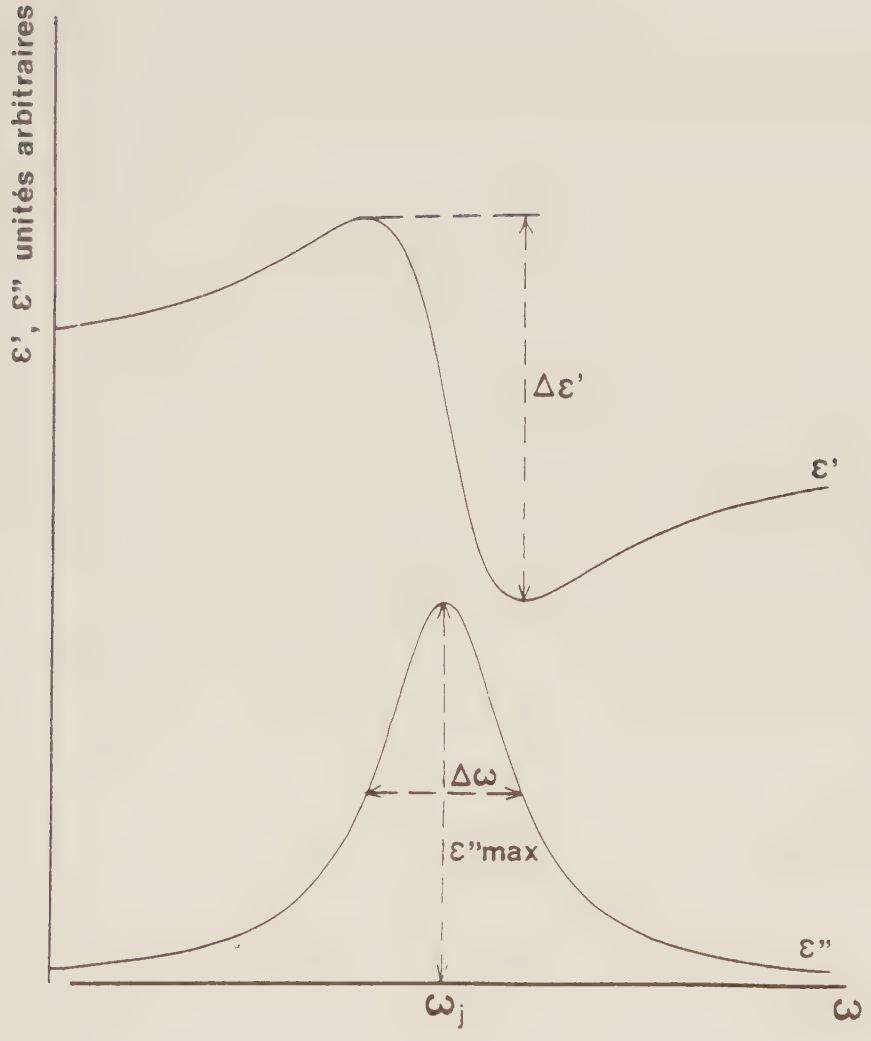


Fig. 11 - Variation de la partie réelle et de la partie imaginaire d'une composante du tenseur diélectrique au voisinage d'une absorption.

Chapitre III

DETERMINATION DE LA STRUCTURE ET DE L'ORIENTATION DES CRISTALLITES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES.

Le chapitre précédent montre que l'interprétation des expériences de dichroïsme nécessite d'avoir des renseignements sur la maille élémentaire : nombre de molécules dans cette maille, orientation relative de ces molécules. Aussi rappellerons-nous au début de ce chapitre les résultats déjà obtenus concernant la structure des différentes formes cristallographiques de l'acide stéarique en liaison avec leur absorption infrarouge. Cette dernière molécule a en effet une structure proche de celle des molécules que nous avons étudiées.

1. SPECTRES INFRAROUGE DES MONOCRISTAUX D'ACIDE STEARIQUE.

1.1. Formes cristallographiques de l'acide stéarique.

L'acide stéarique se présente sous différentes formes cristallines qui se classent en deux groupes suivant le mode de cristallisation des chaînes aliphatiques [42]. Cette cristallisation s'explique bien en considérant la sous-maille obtenue en négligeant les extrémités des chaînes. Cette sous-maille est soit triclinique, soit orthorhombique (structure $O_{\perp}$).

- Dans le premier cas (forme A), les paramètres de cette sous-maille sont :

$$a' = 4{,}285\ \text{Å} \quad ; \quad b' = 5{,}40\ \text{Å} \quad ; \quad c' = 2{,}45\ \text{Å}$$

$$\alpha' = 74°25' \quad ; \quad \beta' = 108°2' \quad ; \quad \gamma' = 117°24'.$$

Les plans des chaînes sont parallèles et la sous-maille contient deux groupements méthylène de la même chaîne [43].

- Dans le second cas (formes B et C), les paramètres de la sous-maille orthorhombique sont :

$$a' = 7{,}45\ \text{Å} \quad ; \quad b' = 4{,}97\ \text{Å} \quad ; \quad c' = 2{,}53\ \text{Å} .$$

La sous-maille, qui est traversée par deux chaînes dont les plans sont pratiquement perpendiculaires, contient deux groupements méthylène de chaque chaîne (soit quatre en tout) [44].

Nous avons représenté sur la figure 1 la coupe de ces deux mailles par un plan perpendiculaire à l'axe des chaînes aliphatiques.

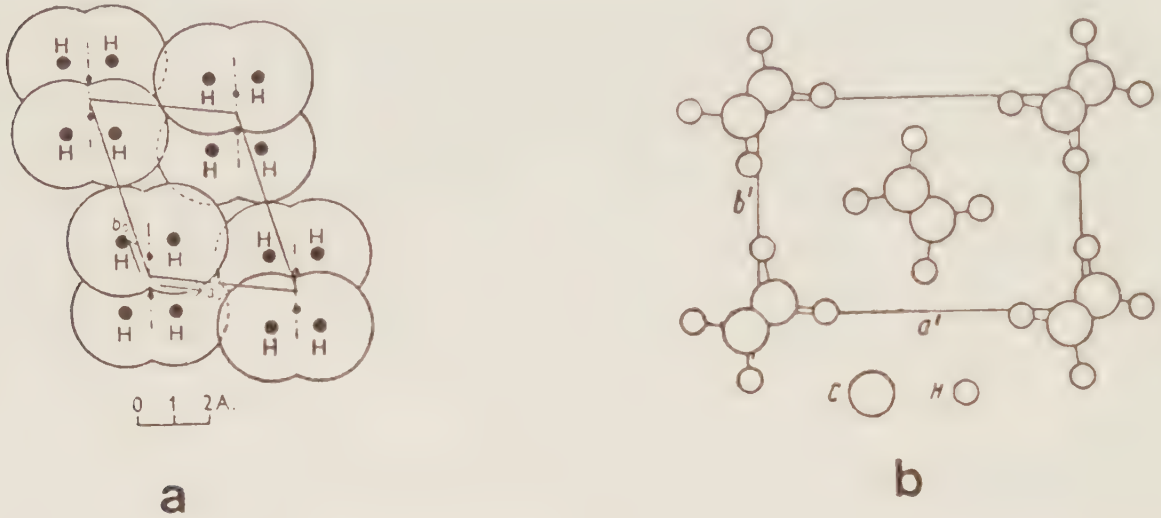


Fig. 1 - Coupe de la sous-maille des chaînes aliphatiques par un plan perpendiculaire à leur axe.

(a) Cristallisation triclinique des chaînes aliphatiques (forme A) (V. Vand et I.P. Bell [43])

(b) Cristallisation orthorhombique des chaînes aliphatiques (formes B, C et E) (B.K. Vainshtein et al. [44]).

Dans les cristaux d'acide, les extrémités hydrophiles sont contenues dans des plans parallèles [0,0,1]. Les chaînes aliphatiques sont inclinées par rapport à la normale à ces plans. Lorsque les chaînes sont cristallisées dans le système orthorhombique, leur inclinaison est obtenue par rotation autour d'un axe parallèle au grand axe a' ou du petit axe b' de la sous-maille orthorhombique selon qu'il s'agit de la forme B ou de la forme C. Dans les deux cas cet axe de rotation est parallèle au plan [0,0,1] (Fig. 2).

Fig. 2 - Schéma des formes monocliniques de l'acide stéarique (V. Malta et al. [46]).

Les paramètres de la maille monoclinique de ces deux formes cristallographiques de l'acide stéarique sont :

$a = 5,59$ Å ; $b = 7,40$ Å ; $c = 49,4$ Å ; $\beta = 117°22'$ pour la forme B [45]

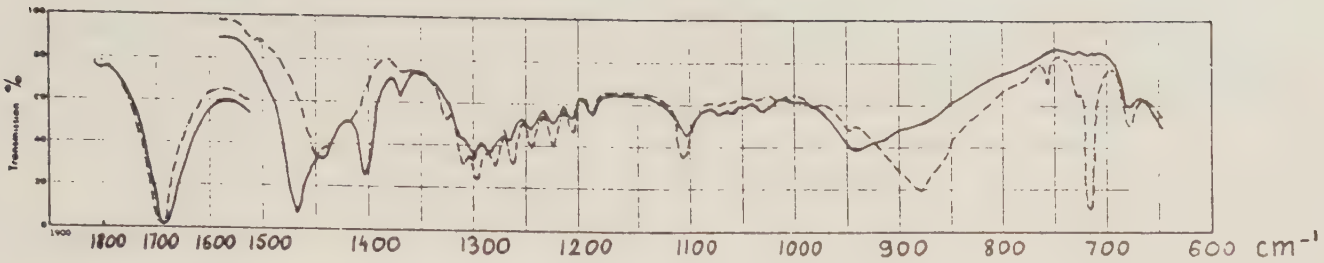
$a = 9,36$ Å ; $b = 4,95$ Å ; $c = 50,7$ Å ; $\beta = 128°15'$ pour la forme C [46]

b est l'axe de rotation confondu avec a' pour la forme B et avec b' pour la forme C. Dans les deux cas la symétrie du cristal est P21/a. Chaque maille contient quatre molécules d'acide regroupées en deux dimères qui se déduisent l'un de l'autre par une rotation suivie d'une translation d'amplitude $\frac{a}{2}$ autour d'un axe hélicoïdal d'ordre 2 parallèle à b'. Cet axe coupe le plan (ac) au point $x = \frac{a}{4}$; $z = 0$. Lors de cette transformation l'angle entre une direction liée à un dimère et la normale au plan [0,0,1] est inchangé.

D'un point de vue chimique ces deux formes de cristallisation se distinguent essentiellement par la longueur de la liaison hydrogène qui relie les deux molécules de chaque dimère : elle est de 2,40 Å pour la forme B et de 2,60 Å pour la forme C [46]. La forme B est la forme stable obtenue à la température ambiante par cristallisation à partir d'une solution saturée d'acide stéarique. A 46°C les cristaux de forme B se transforment irréversiblement en cristaux de forme C.

1.2. Spectres infrarouge des monocristaux d'acide stéarique.

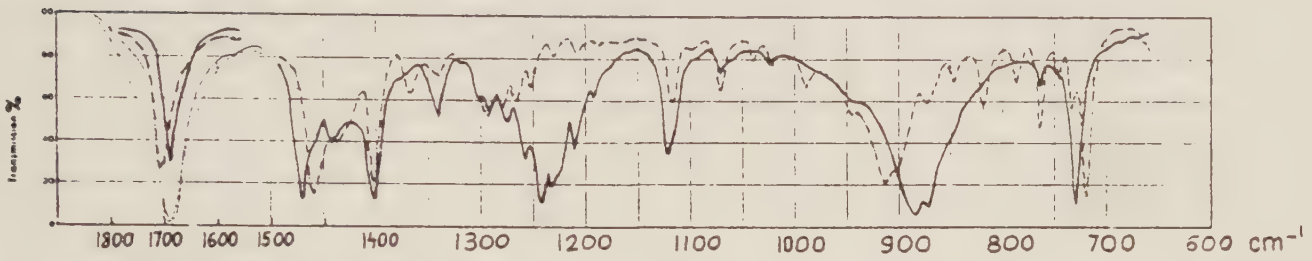
L'absorption infrarouge des monocristaux d'acide stéarique a été étudiée en détail, d'abord par Susi pour la forme C [1] puis par Holland et Nielsen pour toutes les formes cristallographiques [3, 47]. Dans les deux formes monocliniques du fait de la présence de deux dimères par maille toutes les vibrations sont en principe dédoublées, ce qui n'est pas le cas de la forme triclinique. Les deux composantes sont polarisées dans le plan de symétrie (ac) du réseau monoclinique et perpendiculairement à ce plan. Nous avons représenté sur la figure 3 les spectres infrarouge des monocristaux d'acide stéarique, obtenus par Holland et Nielsen dans les conditions expérimentales suivantes : pour la forme triclinique le rayon incident est parallèle à l'axe des chaînes aliphatiques et est polarisé soit parallèlement à leur plan, soit perpendiculairement. Pour les formes monocliniques les spectres infrarouge sont représentés lorsque le faisceau incident est perpendiculaire au plan $(\vec{a},\vec{b})$ le champ électrique étant polarisé parallèlement à $\vec{a}$ ou à $\vec{b}$. Le tableau 1 indique l'attribution des vibrations observées par infrarouge. Ce tableau est obtenu en confrontant les résultats des références [1], [3] et [71] Sur la figure 3 nous avons aussi représenté le spectre d'absorption infrarouge de la nouvelle forme monoclinique (forme E) découverte par Holland et Nielsen [47], mais dont la structure n'a pas encore été déterminée à notre connaissance.



——— E parallèle au plan des chaînes aliphatiques

-------- E perpendiculaire au plan des chaînes aliphatiques

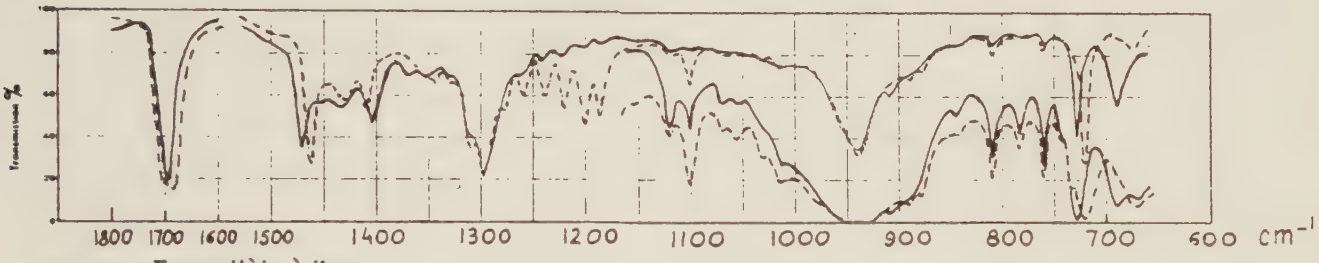
FORME A



——— E parallèle à l'axe b (et à l'axe a' de la sous maille orthorhombique des chaînes aliphatiques)

-------- E parallèle à l'axe a

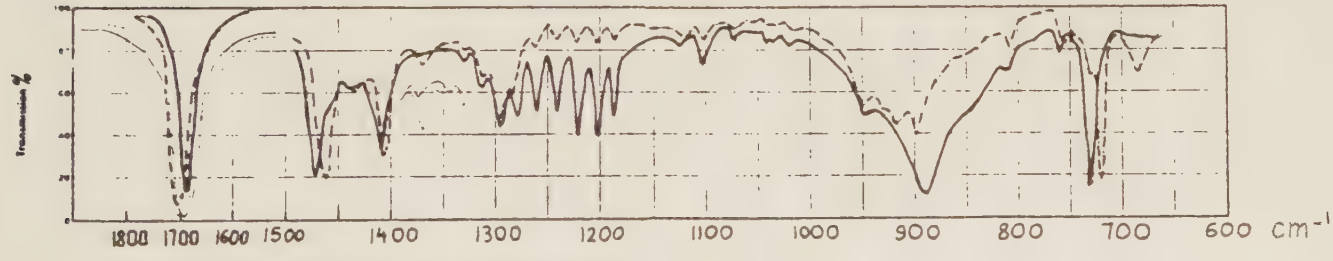
FORME B



——— E parallèle à l'axe a

- - - - - - E parallèle à l'axe b (et à l'axe b' de la sous maille orthorhombique des chaînes aliphatiques)

FORME C



——— a' contenu dans le plan de polarisation

------- b' contenu dans le plan de polarisation

FORME E

Fig. 3 - Spectres infrarouge des différentes formes de cristallisation de l'acide stéarique (R.F. Holland et J. Rud Nielsen [3]).

Fréquence (cm^{-1})	Nature de la vibration	Intensité
2950	νCH_3 asym.	Très faible
2920	νCH_2 asym.	Intense
2900	νOH	Intense
2872	νCH_3 sym.	Très faible
2847	νCH_2 sym.	Intense
~1700*	$\nu C{=}O$ (acide dimérisé)	Très intense
1470*	δCH_2 cisaillement	Moyenne
1440	$\nu C{-}O$	Intense
1410	δCH_2 (en α du groupement carboxylique)	Moyenne
1370	δCH_3	Faible
1357		Faible
1348		Faible
1331		Faible
1313		Moyenne
1299	δCH_2 balancement**	Moyenne
1280	bandes de progression	Moyenne
1261		Moyenne
1241		Moyenne
1221		Moyenne
1203		Moyenne
1187		Moyenne
1300	δOH dans le plan	Intense
940	δOH hors du plan	Intense
810		
783	δCH_2 rocking	Faible
760		
720*	γCH_{2r} rocking	Intense

ν : vibration de valence

δ : vibration de déformation

γ : vibration de balancement

* : bandes d'absorption dédoublées dans les formes monocliniques

** : wagging-twisting

Tableau 1

Comme on peut s'en rendre compte à l'examen des spectres infrarouge, certaines raies caractérisent sans ambiguïté les différentes formes de cristallisation de l'acide stéarique. Ce sont essentiellement :

- La vibration de valence de la liaison C = O ($\nu C = O$) au voisinage de 1700 cm^{-1} ;

- La vibration de déformation de cisaillement des groupements méthylène (δCH_2) au voisinage de 1470 cm^{-1} :

- la série des vibrations de balancement des groupements méthylène (wagging $\delta_w CH_2$) entre 1185 et 1260 cm^{-1}, dites bandes de progression. Ces bandes ont été étudiées en détail par Machida et al. [5] ainsi que par Snyder et Schatchtschneider [4] qui ont relié leur énergie et leur intensité avec le déphasage entre deux groupements méthylène consécutifs et avec la longueur de la chaîne aliphatique.

La distinction entre la forme triclinique A et les formes monocliniques B, C et E est immédiate : en effet, comme nous l'avons déjà indiqué, les vibrations se dédoublent pour les formes monocliniques [1-3]. Ce dédoublement est particulièrement net pour les vibrations de cisaillement δCH_2 (1470 cm^{-1}) et de balancement dans le plan γCH_{2r} (rocking 720 cm^{-1}). Pour la forme A on peut éteindre complètement l'une ou l'autre des bandes d'absorption correspondant à ces vibrations selon que le champ électrique est polarisé dans le plan de la chaîne ou perpendiculairement à ce plan (Fig. 3). Pour les formes monocliniques, ces vibrations se dédoublent, les composantes de plus hautes énergies (1472 et 730 cm^{-1}) étant polarisées parallèlement à la direction $\vec{a}'$ de la sous-maille orthorhombique et celles de plus basse énergie (1462 et 720 cm^{-1}) parallèlement à $\vec{b}'$. Leur projection sur le plan $(\vec{a},\vec{b})$ du cristal monoclinique est polarisée respectivement dans le plan de symétrie et perpendiculairement à ce plan. Il en résulte que pour un faisceau incident perpendiculaire au plan (a,b) on observe soit une composante, soit l'autre selon que le champ électrique est polarisé parallèlement à $\vec{a}$ ou $\vec{b}$ (Fig. 3).

La distinction entre les trois formes monocliniques est moins immédiate, mais elle se fait sans ambiguïté en étudiant l'énergie, la polarisation et l'intensité des vibrations $\nu C = 0$, δCH_2 et δCH_{2w} (bandes de progression). Nous avons indiqué dans le tableau 2 ces caractéristiques que l'on peut aussi observer sur la figure 3.

	Polarisation	$\nu C = O$	δCH_2	δCH_{2w} (bandes de progression)
Forme B	a	1690 cm^{-1} (ti)	1462 cm^{-1} (i)	Intensité faible
	b	1710 cm^{-1} (ti)	1472 cm^{-1} (i)	Intensité faible
Forme C	a	1702 cm^{-1} (ti)	1472 cm^{-1} (i)	Intensité faible
	b	1692 cm^{-1} (ti) 1707 cm^{-1} (ti)	1462 cm^{-1} (i)	1258 ; 1240 ; 1219 ; 1201 ; 1186 cm^{-1} (m)
Forme E	a	1686 cm^{-1} (ti)	1472 cm^{-1} (i)	1279 ; 1260 ; 1240 ; 1220 ; 1203 ; 1186 cm^{-1} (m)
	b	1705 cm^{-1} (ti)	1462 cm^{-1} (i)	Intensité faible

(ti) : très intense ; (i) : intense ; (m) : moyennement intense.

Tableau 2

Les vibrations de valence des groupements méthyle et méthylène νCH_2 et νCH_3 situées entre 2800 et 3000 cm^{-1} n'apportent pas de renseignements sur la structure des cristaux. En effet ces modes de vibrations sont très fortement localisés et indépendants de leur environnement. Dans les structures monocliniques, chacun d'eux se dédouble en principe. En fait la différence d'énergie des deux composantes résultantes est faible et toujours inférieure à la largeur des raies, sauf pour la vibration νCH_3 asymétrique (2954 et 2948 cm^{-1} [1]). En particulier les vibrations νCH_2 asymétrique (2920 cm^{-1}) et νCH_2 symétrique (2847 cm^{-1}) dont les deux raies composantes non résolues sont polarisées perpendiculairement à l'axe des chaînes aliphatiques peuvent être considérées comme dégénérées dans un plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. L'évaluation de l'intensité de l'absorption de la vibration νCH_2 asymétrique est rendue difficile par la présence à des énergies très voisines de la vibration de valence $\nu O\text{-}H$ (2900 cm^{-1}) et νCH_2 asymétrique du groupement méthylène en α du groupement acide [48].

2. DETERMINATION DE LA FORME CRISTALLINE DES COUCHES MONOMOLECULAIRES.

Lors du transfert des couches monomoléculaires de la surface du bain sur un substrat, les groupements hydrophiles se répartissent dans des plans équidistants parallèles au substrat. Les spectres infrarouge des couches monomoléculaires lorsque le faisceau incident est perpendiculaire au substrat sont donc mesurés dans les mêmes conditions que ceux des monocristaux lorsque le faisceau infrarouge est perpendiculaire au plan $(\vec{a},\vec{b})$. Dans les couches constituées de molécules d'acide béhénique et d'acide ω-tricosénoïque, nous avons toujours observé un dédoublement des pics d'absorption correspondant aux vibrations de cisaillement (δCH_2 1470 cm^{-1}) et de balancement (δCH_2 720 cm^{-1}). Ceci montre que les couches sont formées de cristallites ayant deux molécules par maille. Leur système cristallographique peut être précisé si les cristallites sont orientées sur le substrat car leur spectre infrarouge est mesuré dans les mêmes conditions que les spectres des monocristaux d'acide stéarique. Un tel phénomène d'orientation a déjà été observé lors du transfert de multicouches d'acide stéarique [49]. Dans le cas des molécules d'acide docosanoïque et ω-tricosénoïque, cette orientation est reliée à la compacité du film à la surface du bain :

i) Pour l'acide docosanoïque, l'orientation a lieu seulement lorsque la pression de transfert est inférieure à 30 mN/m qui correspond à un changement de compressibilité du film à la surface du bain.

ii) Pour l'acide ω-tricosénoïque, les cristallites s'orientent toujours. Or la compressibilité du film à la surface du bain reste constante dans la phase condensée.

2.1. Acide docosanoïque.

Nous avons représenté sur la figure 4 le spectre d'absorption infrarouge de 50 couches d'acide béhénique transférées sur les deux faces d'une lame de silicium. La vitesse de la lame lors du transfert est de 5 mm/mn, tant à l'immersion qu'à l'émersion, la pression du film étant maintenue à 25 mN/m. Le silicium est au préalable décapé de sa couche d'oxyde au moyen d'acide fluorhydrique. Il est alors hydrophobe et le transfert de la première couche est effectué en immergeant la lame.

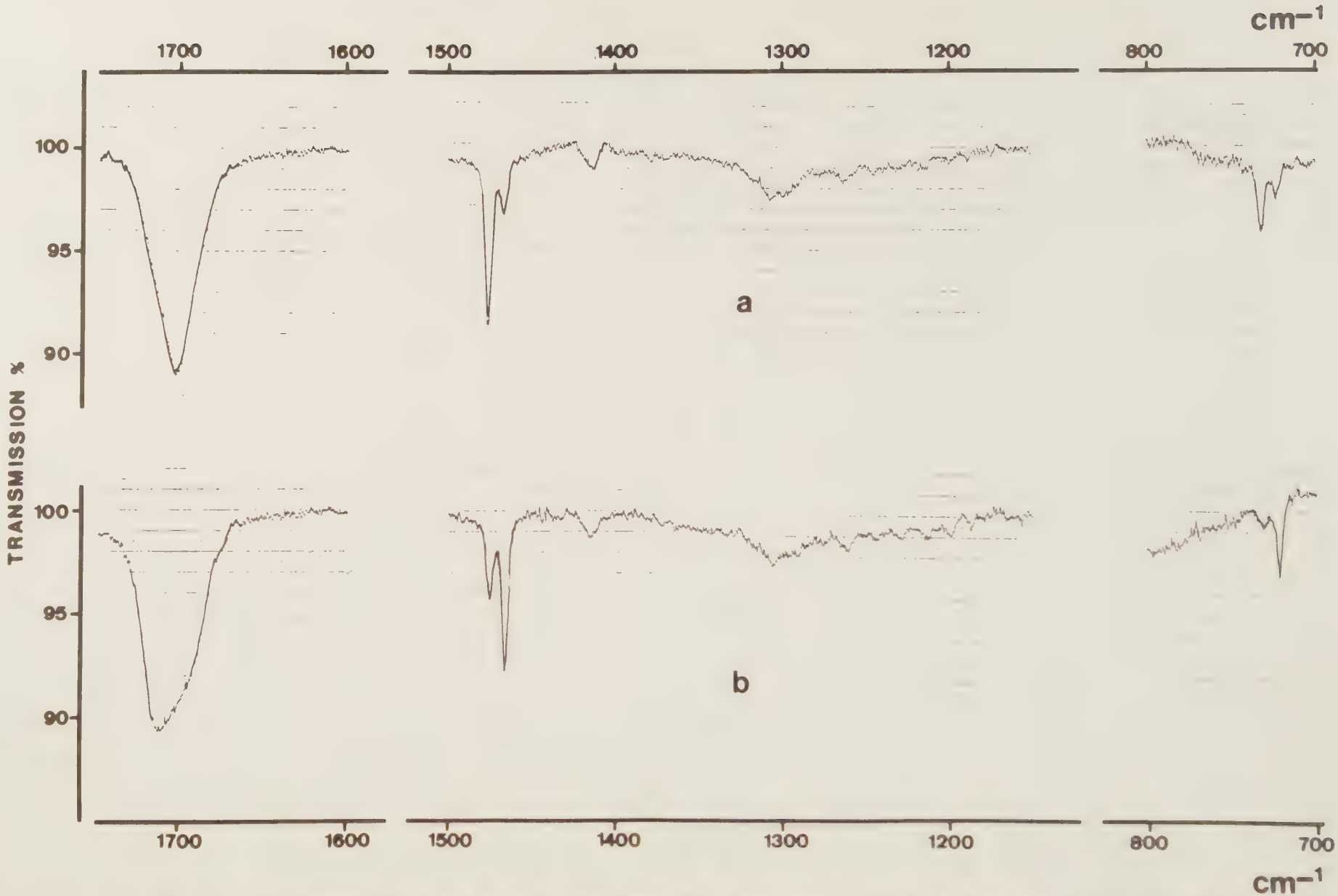


Fig. 4 - Spectre infrarouge de 50 couches d'acide docosanoïque transférées sur les deux faces d'un substrat de silicium. Pression de transfert : 25 mN/m ; Vitesse de transfert : 5 mm/mn.
(a) Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
(b) Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

Les spectres infrarouge sont enregistrés en polarisant le champ électrique soit parallèlement à la direction de transfert (Fig. 4.a), soit perpendiculairement (Fig. 4.b). Le dédoublement des vibrations δCH_2 et γCH_{2r} montre que les couches cristallisent dans un système monoclinique à deux molécules par maille. On remarque de plus la très forte anisotropie de ces bandes par rapport à la direction de transfert : les cristallites s'orientent préférentiellement de telle façon que l'axe $\vec{a}$' de la sous-maille se projette sur le substrat parallèlement à la direction de transfert. La comparaison entre les spectres d'absorption des couches et ceux des monocristaux d'acide stéarique nous permet de préciser le système de cristallisation :

- Lorsque le champ électrique est polarisé parallèlement à la direction de transfert (Fig. 4.a), la composante de plus haute énergie des bandes d'absorption δCH_2 et γCH_{2r} est la plus intense, la vibration $\nu C = O$ (1702 cm^{-1}) est simple et les bandes de progression sont très peu intenses ;

- Lorsque le champ électrique est polarisé perpendiculairement à la direction de transfert (Fig. 4.b), la composante de plus basse énergie des bandes d'absorption δCH_2 et γCH_{2r} est la plus intense, la vibration $\nu C = O$ (1692 cm^{-1} et 1707 cm^{-1}) se dédouble et les bandes de progression sont plus intenses.

Cette polarisation des bandes d'absorption n'est compatible qu'avec des cristallites de forme C comme il ressort de l'examen des spectres d'absorption des monocristaux (Fig. 3) et du tableau 2.

Sur la figure 5 nous avons représenté le spectre d'absorption de 21 couches d'acide béhénique déposées sur les deux faces d'une lame de CaF_2 hydrophile, la première couche étant transférée à l'émersion. Par suite de l'absorption du CaF_2, le spectre est limité à 1100 cm^{-1}. Les bandes d'absorption sont polarisées par rapport à la direction de transfert exactement de la même manière que précédemment, ce qui confirme que les microcristaux ont une cristallisation monoclinique, de forme C. On remarque que l'intensité des raies est plus forte que pour des couches transférées sur Si, bien que leur nombre soit moins de deux fois moindre. Ceci est dû au faible indice du fluorure de calcium (n = 1,4) en comparaison de celui du silicium (n = 3,4) [50].

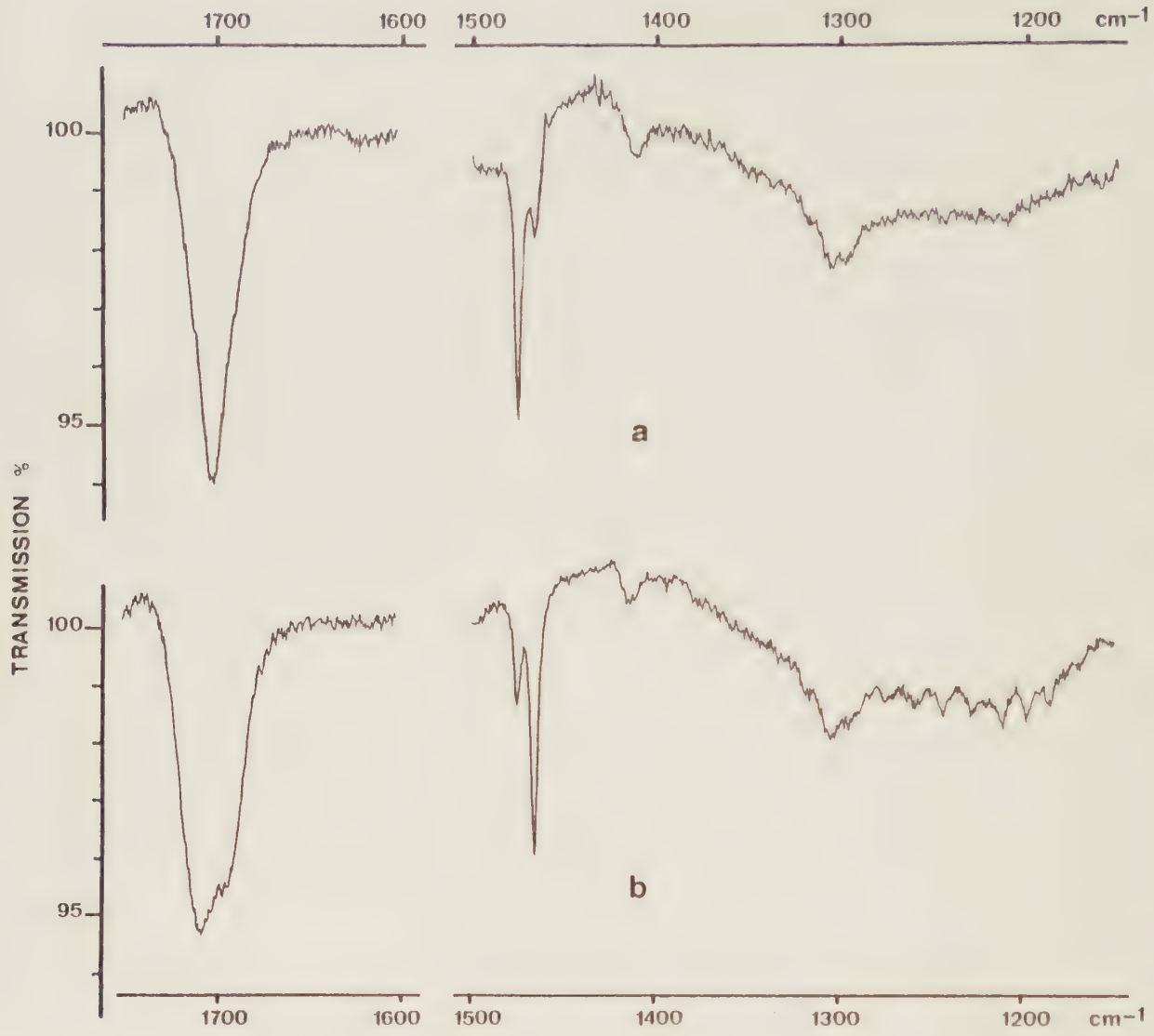


Fig. 5 - Spectres infrarouge de 21 couches d'acide docosanoïque transférées sur les deux faces d'un substrat de CaF_2.
Pression de transfert : 25 mN/m
Vitesse de transfert : 5 mm/mn
(a) Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
(b) Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

Nous pouvons donc conclure que les couches d'acide béhénique sont formées de microcristaux monocliniques de forme C qui s'orientent fortement lors du transfert du film. Des travaux précédents ont montré que les multicouches d'acide stéarique, qu'elles soient orientées [49] ou non [70, 71] sur le substrat cristallisent aussi dans la forme C.

Des expériences de diffraction électronique par transmission (énergie 80 keV) réalisées sur des films comprenant 5 couches d'acide béhénique ont montré que ces couches ont une structure quasi cristalline avec une dispersion angulaire d'une vingtaine de degrés [30].

2.2. Acide ω-tricosénoïque.

Nous avons représenté sur la figure 6 le spectre d'absorption de 50 couches d'acide ω-tricosénoïque transférées sur les deux faces d'une lame de silicium dans les mêmes conditions que les couches d'acide béhénique. Comme précédemment les spectres sont enregistrés en polarisant le champ électrique parallèlement (Fig. 6a). et perpendiculairement (Fig. 6b) à la direction de transfert. Les vibrations δCH_2 et γCH_{2r} sont dédoublées et préférentiellement polarisées, celles de plus haute énergie parallèlement à la direction de transfert et celles de plus basse énergie perpendiculairement. La polarisation des vibrations $\nu C = O$ et δCH_{2w} est la même que pour l'acide béhénique ce qui montre que les cristallites constituant les couches monomoléculaires d'acide ω-tricosénoïque ont une structure tout à fait semblable à la forme C de l'acide stéarique. Les spectres d'absorption de 21 couches déposées sur un substrat de fluorure de calcium confirment ces résultats (Fig. 7).

La vibration de valence de la liaison éthylènique $\nu C = C$ située à 1640 cm^{-1} [51] apparaît très faiblement dans les spectres en transmission. Ceci suggère qu'elle est polarisée perpendiculairement au substrat. Pour la mettre en évidence il faut aussi polariser le champ électrique perpendiculairement au substrat, ce qui est réalisé dans des expériences de réflexion métallique. Sur la figure 8 est représenté le spectre d'absorption en réflexion de 27 couches d'acide ω-tricosénoïque déposée sur un miroir d'aluminium. La vibration $\nu C = C$ apparaît nettement confirmant que la liaison C = C est perpendiculaire au substrat. La liaison C-O est aussi orientée perpendiculairement au substrat car la vibration $\nu C\text{-}O$ (1440 cm^{-1}) n'apparaît que dans les expériences de réflexion métallique. Sur la figure 9 est schématisée l'orientation des molécules dans les couches de Langmuir d'acide ω-tricosénoïque.

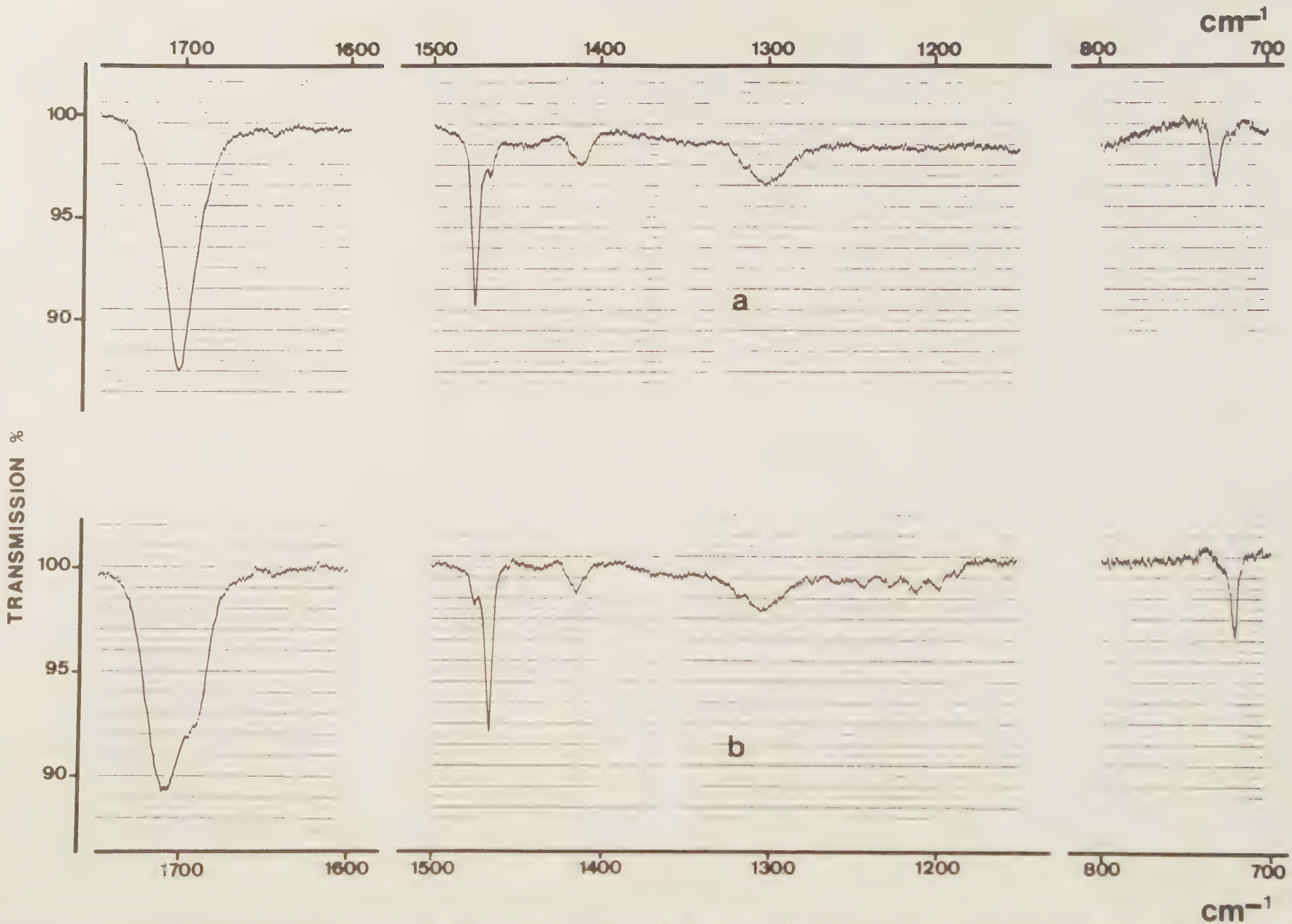


Fig. 6 - Spectre infrarouge de 50 couches d'acide ω-tricosénoïque transférées sur les deux faces d'un substrat de silicium. Pression de transfert : 25 mN/m ; Vitesse de transfert : 5 mm/mn.
(a) Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
(b) Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

L'intensité et la polarisation des différentes composantes de la vibration de valence νC = O au voisinage de 1700 cm^{-1} dépendent des liaisons hydrogène des deux molécules du dimère [3]. La similitude d'intensité et de polarisation entre l'absorption des couches monomoléculaires d'acide béhénique et ω-tricosénoïque et l'absorption des monocristaux d'acide stéarique de forme C montre que dans les deux cas les dimères sont reliés par une liaison hydrogène assez grande (2,60 Å) [46].

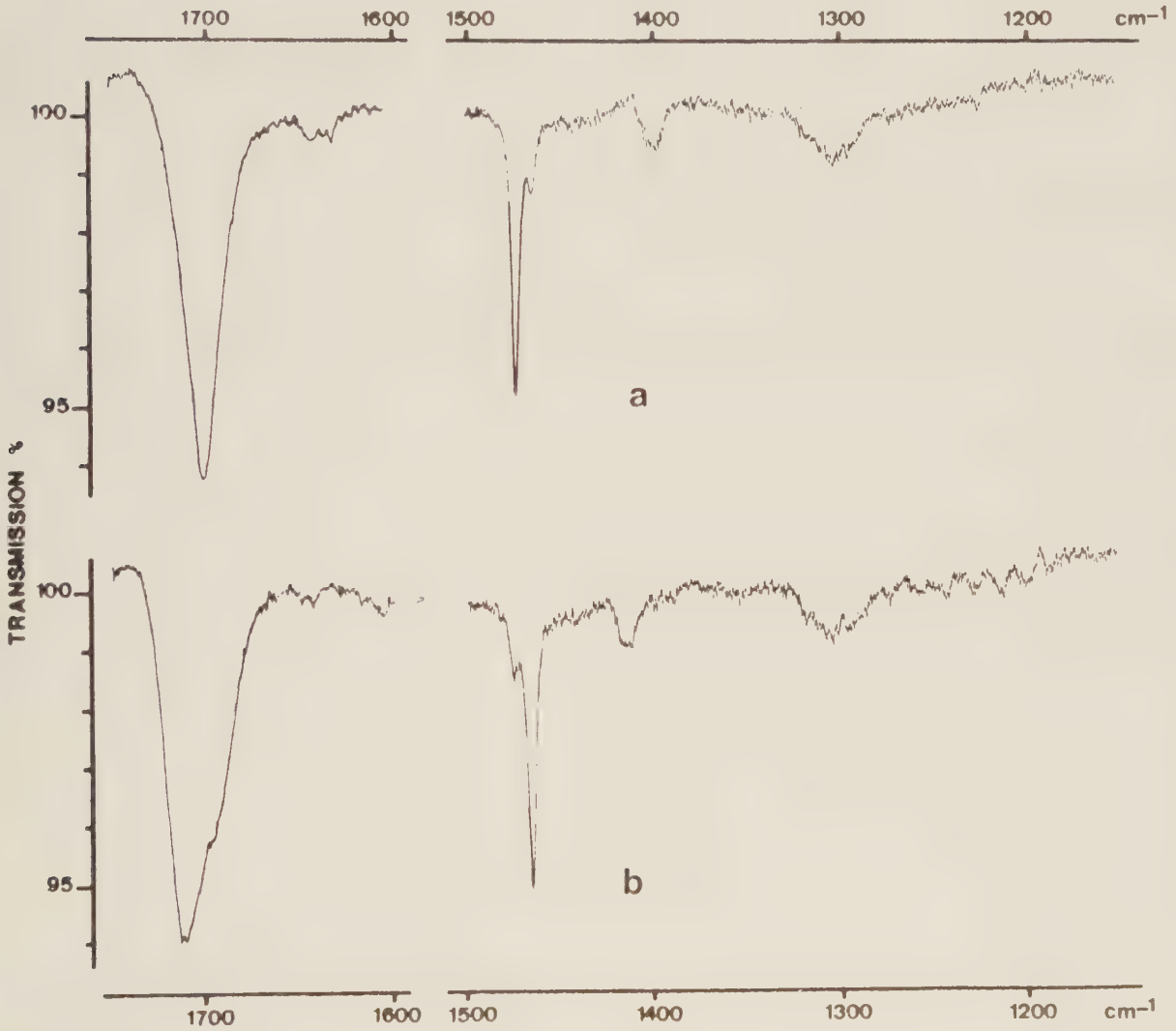


Fig. 7 - Spectres infrarouge de 21 couches d'acide ω-tricosénoïque transférées sur les deux faces d'un substrat de CaF_2.

Pression de transfert : 25 mN/m
Vitesse de transfert : 5 mm/mn

(a) Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
(b) Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

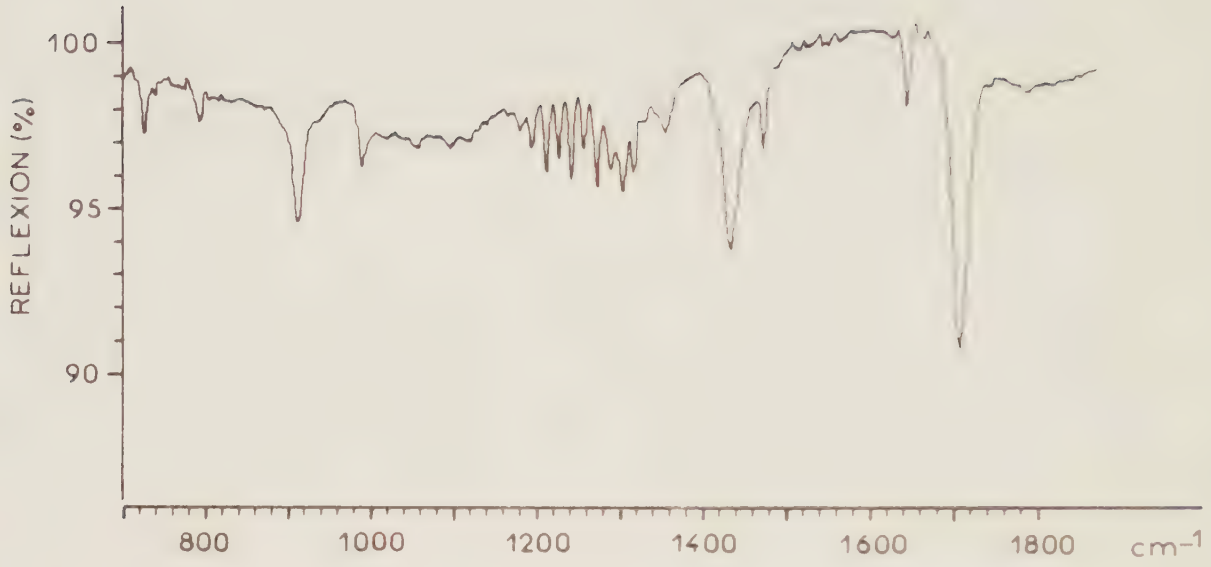


Fig. 8 - Spectre infrarouge en réflexion métallique de 27 couches d'acide ω-tricosénoïque transférées sur un substrat d'aluminium.

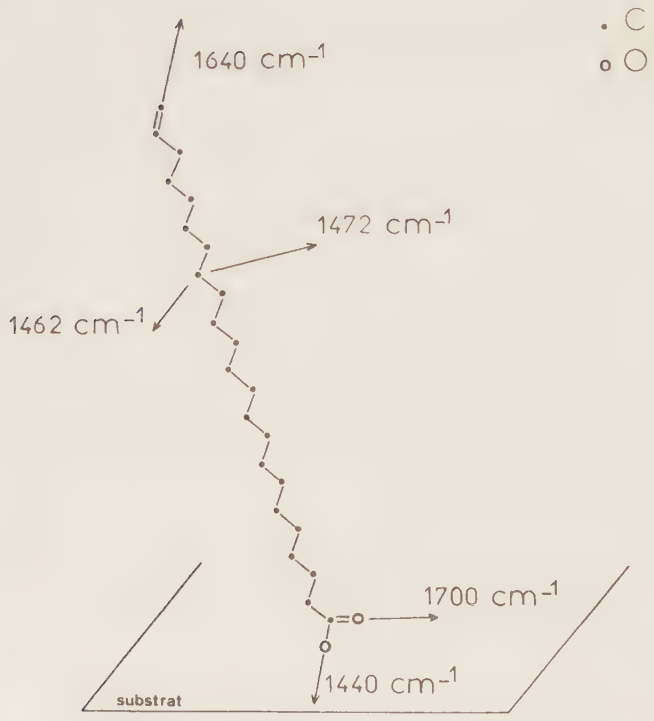


Figure 9

Orientation des moments de transition et des molécules dans les multicouches d'acide ω-tricosénoïque.

3. ORIENTATION DES CRISTALLITES SUR LE SUBSTRAT.

Lorsqu'à incidence normale on fait tourner le plan de polarisation du faisceau infrarouge, la variation de l'intensité des raies d'absorption permet d'avoir des renseignements sur l'orientation des cristallites sur le substrat. En effet, si $\vec{\mu}_\perp$ est la projection du moment de transition sur le plan du substrat, l'énergie absorbée est proportionnelle à $(\vec{\mu}_\perp.\vec{E})^2$. Dans les couches d'acides béhénique et ω-tricosénoïque qui sont formées de cristallites monocliniques, $\vec{\mu}_\perp$ est parallèle soit à l'axe $\vec{a}$ soit à l'axe $\vec{b}$. Si l'orientation de la projection du moment de transition et celle du champ électrique sont repérées par leur angle ϕ et γ avec la direction de transfert (Fig. 10), l'absorption relative est donnée par :

$$A(\phi,\gamma) \propto \frac{(\vec{\mu}_\perp.\vec{E})^2}{E^2} = \mu_\perp^2 \cos^2(\phi-\gamma)$$

L'absorption des couches est obtenue en prenant la moyenne sur l'orientation des cristallites :

$$A(\gamma) \propto \mu^2[\langle\cos^2\phi\rangle\cos^2\gamma + \langle\sin^2\phi\rangle\sin^2\gamma + \langle\sin 2\phi\rangle\sin\gamma\cos\gamma]$$

Cette variation, sinusoïdale de période π est symétrique par rapport à la direction de transfert dès que la distribution des microcristaux l'est ($\langle\sin 2\phi\rangle = 0$) ce que nous avons toujours observé expérimentalement.

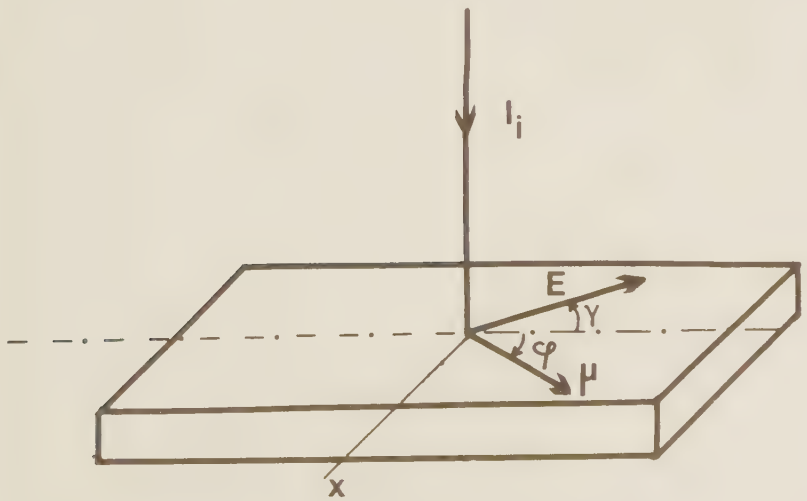


Figure 10
Principe des expériences de dichroïsme à incidence normale.

Si l'on suppose de plus que les cristallites sont distribuées suivant une loi gaussienne :

$$P(\phi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -(\phi^2/2\sigma^2)$$

les valeurs moyennes $\langle\cos^2\phi\rangle$ et $\langle\sin^2\phi\rangle$ se calculent explicitement :

$$\langle\cos^2\phi\rangle = \frac{1 + e^{-2\sigma^2}}{2} \quad ; \quad \langle\sin^2\phi\rangle = \frac{1 - e^{-2\sigma^2}}{2} .$$

Le rapport entre l'absorption lorsque le champ électrique est polarisé parallèlement à la direction de transfert ($\gamma = 0$) et perpendiculairement ($\gamma = \frac{\pi}{2}$) permet de calculer σ.

3.1. Acide ω-tricosénoïque.

Dans les couches d'acide ω-tricosénoïque, la distribution des axes $\vec{a}$ des cristallites est centrée autour de la direction de transfert. Cette orientation préférentielle a lieu indépendamment de la pression superficielle et de la vitesse du substrat utilisées lors du transfert du film. Nous avons représenté sur la figure 11 la variation de l'absorption δCH_2 (1475 cm^{-1}) avec l'angle γ entre la direction de transfert et le champ électrique. De cette variation, on peut déduire l'écart quadratique de la distribution : $\sigma = 26°$.

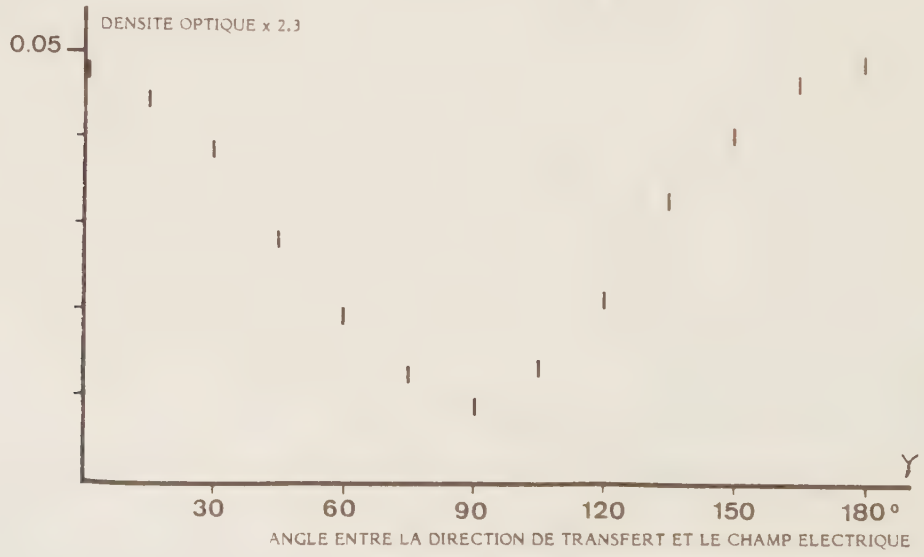


Fig. 11 - Variation de la densité optique de la vibration δCH_2 (1475 cm^{-1}) avec l'orientation du champ électrique (21 couches d'acide ω-tricosénoïque).

3.2. Acide docosanoïque.

Contrairement au film d'acide ω-tricosénoïque dont la courbe π(A) présente une seule phase condensée, le film d'acide docosanoïque possède en plus à 30 mN/m une transition de phase vers un état de compressibilité plus faible (cf. figure 3 du chapitre I), comme c'est le cas général des films d'acide saturé [52-53]. Nous avons observé que le phénomène d'orientation des cristallites dépendait essentiellement de la pression du film utilisé lors du transfert :

- A 35 mN/m (au-dessus de la pression de transition) les cristallites ont une distribution isotrope sur le substrat, quelle que soit la vitesse de transfert (Fig. 12a) ;

- A 25 mN/m (en-dessous de la pression de transition) les cristallites s'orientent quelle que soit la vitesse de transfert (Fig. 12b). Toutefois le taux d'orientation diminue pour de très fortes vitesses.

Ce résultat montre l'influence de l'état du film à la surface du bain sur l'orientation ultérieure des cristallites transférées. Il semble donc qu'un arrangement compact des chaînes à la surface du bain crée un empêchement stérique qui s'oppose à l'orientation des cristallites lors du transfert. Aussi avons-nous toujours effectué celui-ci à une pression de 25 mN/m. Comme dans le cas des couches d'acide ω-tricosénoïque, on peut calculer l'écart quadratique de la distribution des cristallites pour des couches d'acide docosanoïque transférées à 25 mN/m. Cette valeur : $\sigma = 35°$ est nettement plus importante que celle trouvée pour l'acide ω-tricosénoïque. Cette différence de comportement vis-à-vis de l'orientation pour ces deux molécules pourrait être reliée aux dimensions des cristallites données par diffraction électronique par exemple [54].

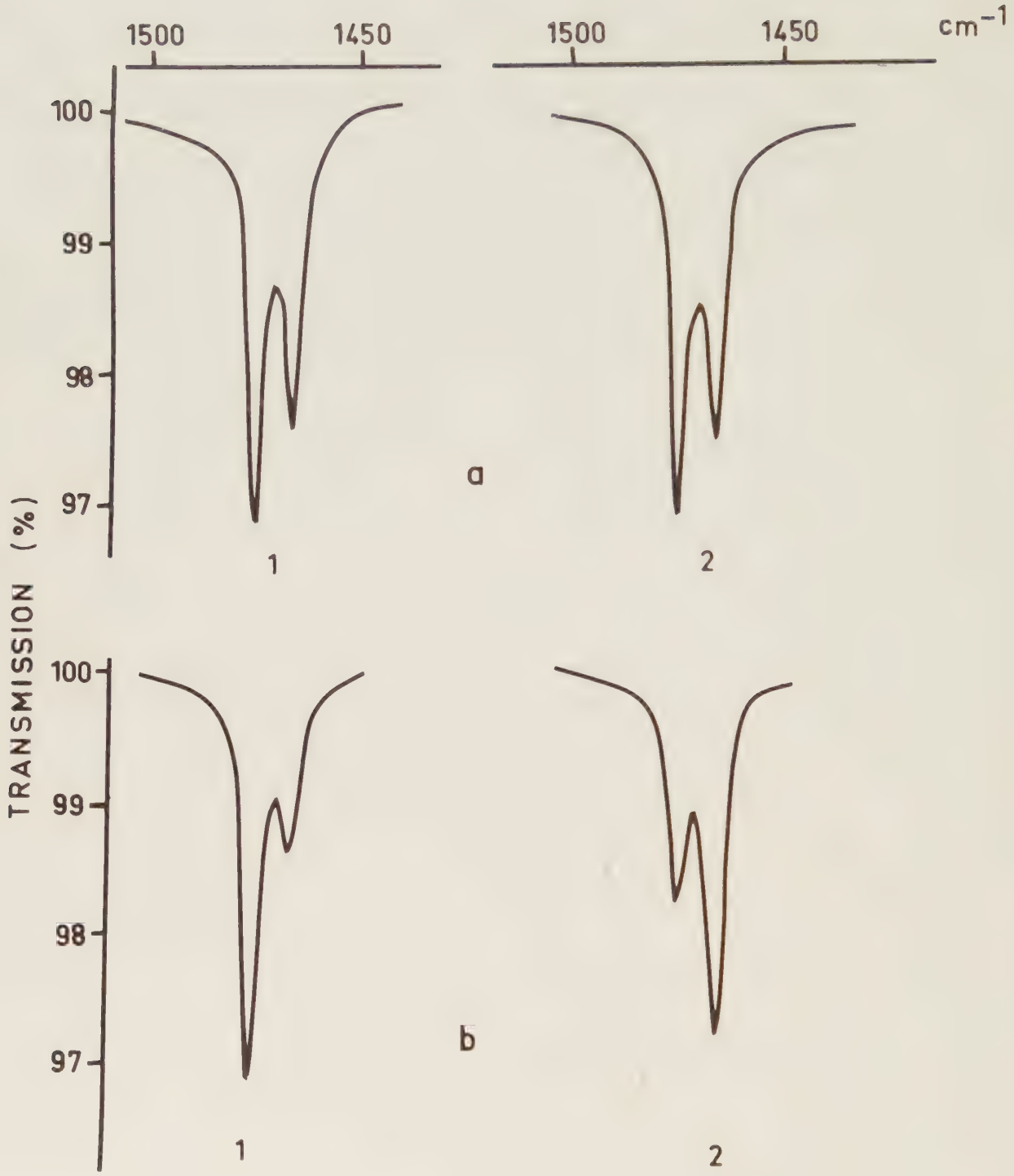


Fig. 12 - Dichroïsme des deux composantes de la vibration δCH_2 pour 15 couches d'acide docosanoïque transférées sur les deux faces d'un substrat CaF_2.
Pression de transfert : 35 mN/m (a) ; 25 mN/m (b).
1 : Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
2 : Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

4. ORIENTATION DES CRISTALLITES DANS LES COUCHES SUCCESSIVES.

Les expériences de dichroïsme infrarouge décrites dans le paragraphe précédent permettent de déterminer l'orientation moyenne des cristallites sur toute l'épaisseur des couches. Il serait intéressant de savoir si l'orientation des cristallites est entièrement déterminée par le processus de transfert du film ou s'il y a au contraire une corrélation d'orientation entre les cristallites des couches successives. Pour cela nous avons changé l'orientation du substrat au cours du transfert, la direction de transfert des 16 dernières étant perpendiculaire à celle des 15 premières (Fig. 13). Le degré d'anisotropie de la vibration δCH_2 en fonction de la direction de polarisation du champ électrique permet de mesurer le degré d'orientation des 15 premières couches, puis de l'ensemble des 31 couches et de comparer l'orientation des 16 dernières couches avec celle des 15 premières.

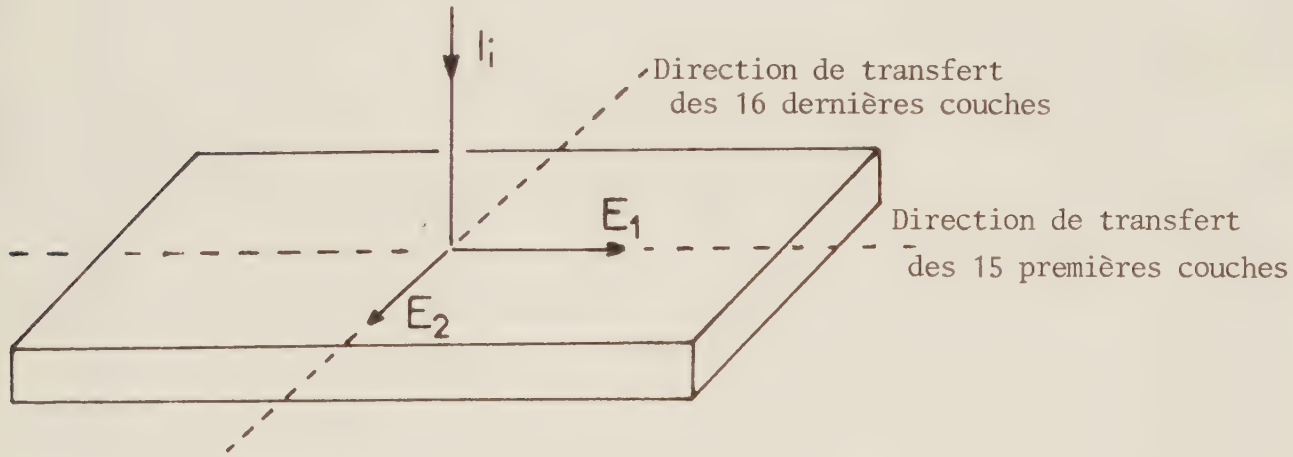


Fig. 13 - Principe des expériences effectuées pour étudier l'orientation des cristallites dans les couches successives.

4.1. Acide docosanoïque.

L'absorption infrarouge mesurée dans les conditions décrites plus haut est représentée sur la figure 14. Le champ électrique est polarisé parallèlement à la direction de transfert des 15 premières couches, puis perpendiculairement à cette direction. La comparaison de l'absorption des 15 premières couches et des 16 suivantes (Fig. 14b) montre que les cristallites constituant ces dernières s'orientent parallèlement à celles constituant les 15 premières couches. Cette épitaxie a lieu en opposition à la force hydrodynamique qui tend à orienter l'axe $\vec{a}$ des cristallites parallèlement à la direction de transfert. Lorsqu'on ne change pas de direction de transfert l'épitaxie est évidemment facilitée. Les couches de Langmuir d'acide docosanoïque sont donc constituées de cristallites à trois dimensions. Il en résulte en particulier que la largeur de la distribution d'orientation de la première couche se répercute sur les suivantes. C'est pourquoi pour cette molécule la largeur de la distribution d'orientation des cristallites dépend en fait de l'état de surface du substrat.

4.2. Acide ω-tricosénoïque.

Les mêmes expériences de dichroïsme ont été effectuées sur les couches d'acide ω-tricosénoïque. L'absorption infrarouge est représentée sur la figure 15. La comparaison du dichroïsme des 15 premières couches et de celui des 16 suivantes (Fig. 15b) montre que les cristallites sont orientées par écoulement hydrodynamique et non pas par épitaxie sur les couches précédentes. Ceci explique que la largeur de la distribution des cristallites soit plus faible dans les couches d'acide ω-tricosénoïque que dans celle d'acide docosanoïque, car une éventuelle absence de parallélisme des cristallites de la première couche, due aux irrégularités du substrat, ne se répercute pas sur les couches suivantes.

La différence de comportement des couches réalisées avec ces deux molécules montre que la cristallisation à trois dimensions dépend de l'importance relative :

- de la force hydrodynamique tendant à orienter les cristallites lors de leur transfert, qui dépend de la taille et de la forme de ces cristallites ;
- des interactions de Van der Waals entre extrémités hydrophobes qui facilitent leur recristallisation entre couches successives.

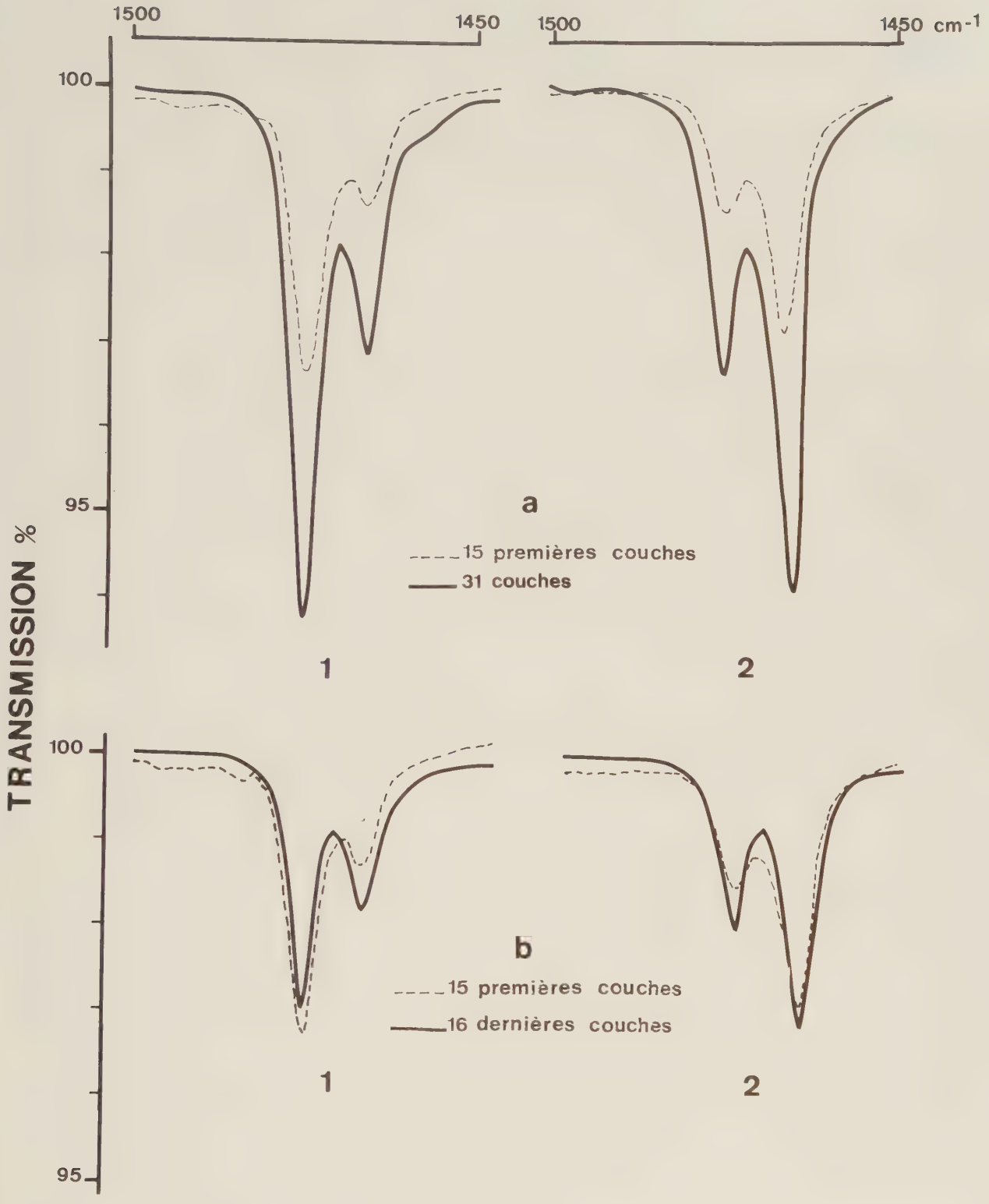


Fig. 14 - a) Dichroïsme de la vibration δCH_2 dans des multicouches d'acide docosanoïque ; la direction de transfert des 16 dernières couches est perpendiculaire à celle des 15 premières (cf. Fig. 13).
b) Comparaison du dichroïsme des 15 premières couches et des 16 dernières. L'absorption des 16 dernières est obtenue en soustrayant de l'absorption totale (31 couches) celle des 15 premières.

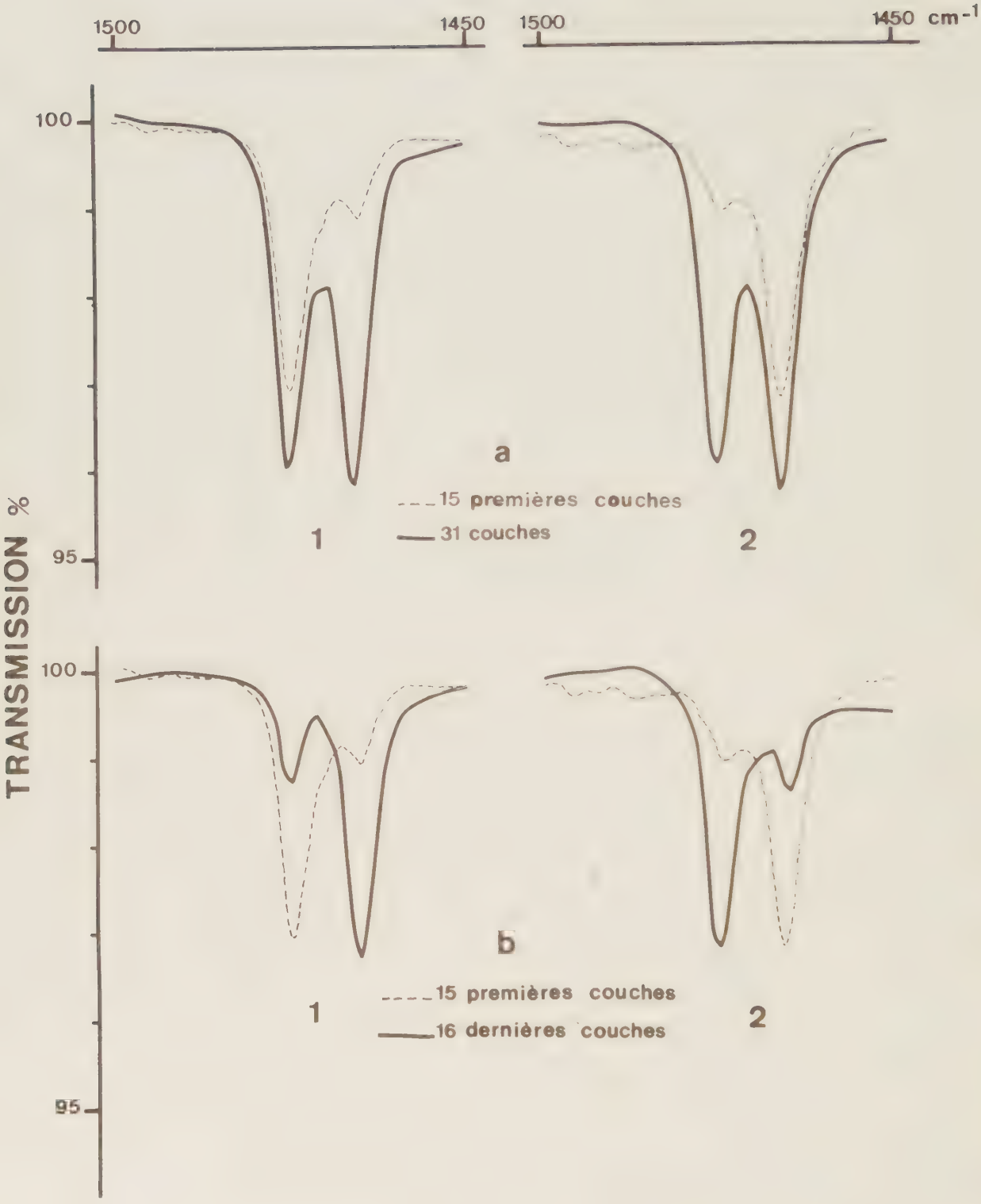


Fig. 15 - a) Dichroïsme de la vibration δCH_2 dans des multicouches d'acide ω-tricosénoïque ; la direction de transfert des 16 dernières couches est perpendiculaire à celle des 15 premières (cf. Fig. 13).
b) Comparaison du dichroïsme des 15 premières couches et des 16 dernières. L'absorption infrarouge des 16 dernières couches est obtenue en soustrayant de l'absorption totale (31 couches) celle des 15 premières.

Chapitre IV

DETERMINATION DE L'ORIENTATION DES MOLECULES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES.

Dans le chapitre précédent nous avons déterminé l'orientation des cristallites constituant les couches de Langmuir-Blodgett en mesurant le dichroïsme en transmission à incidence normale. La variation avec l'angle d'incidence du dichroïsme en transmission dépend de l'inclinaison des moments de transition par rapport au substrat. Dans ce chapitre nous utilisons cette propriété pour déterminer, à partir du modèle développé au chapitre II, l'orientation des molécules dans les couches d'acide béhénique et d'acide ω-tricosénoïque.

1. ORIENTATION DES MOMENTS DE TRANSITION PAR RAPPORT AUX MOLECULES.

1.1. Molécules isolées.

Par suite de la faible masse des atomes d'hydrogène par rapport à celle des atomes de carbone, on peut considérer avec une bonne approximation que la position de ces derniers est fixe lors des vibrations des groupements méthyle et méthylène. Les chaînes aliphatiques des molécules étudiées comprenant 20 groupements méthylène consécutifs, la fréquence et la polarisation de leur vibration à l'exception des groupements situés en α et en ω sont les mêmes tout le long de la chaîne. Dans ces conditions les moments de transition sont orientés suivant les éléments de la symétrie C_{2v} d'une chaîne aliphatique saturée (Fig. 1).

i) La vibration de valence asymétrique νCH_2^a (2920 cm^{-1}) est polarisée suivant la bissectrice extérieure de l'angle HCH (c'est-à-dire perpendiculairement au plan des atomes de carbone de la chaîne aliphatique) ;

ii) La vibration de valence symétrique νCH_2^s (2847 cm^{-1}) ainsi que la vibration de cisaillement δCH_2 (1470 cm^{-1}) sont polarisées suivant la bissectrice intérieure de l'angle HCH.

Les vibrations du dimère acide d'énergies voisines de 1700 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} [55-56] correspondent au mouvement de l'ensemble des atomes de ce groupement car leur masse est comparable. Ce dimère ne possède qu'un centre de symétrie ce qui fait qu'aucune direction particulière n'est imposée aux moments de transition.

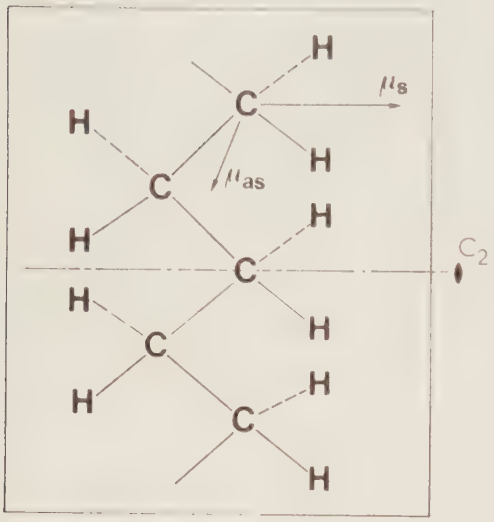


Figure 1

Orientation par rapport au plan de la chaîne des moments de transition :

- $\vec{\mu}_{as}$ de la vibration de valence asymétrique νCH_2^a(2920 cm^{-1})
- $\vec{\mu}_s^{as}$ de la vibration de valence symétrique νCH_2^s(2847 cm^{-1})
- le moment de transition de la vibration de cisaillement δCH_2(1470 cm^{-1}) est parallèle à $\vec{\mu}_s$.

1.2. Cristallites.

Les couches d'acide docosanoïque et ω-tricosénoïque sont formées de cristallites dont le spectre infrarouge en lumière polarisée est tout à fait semblable à celui des monocristaux d'acide stéarique de forme C (Chapitre III). Dans cette forme monoclinique ayant deux dimères par maille un des dimères se déduit de l'autre par une rotation suivie d'une translation, autour d'un axe hélicoïdal d'ordre 2 parallèle à l'axe $\vec{b}$. Les moments de transition des vibrations des groupements homologues sont donc symétriques par rapport à cet axe (Fig. 2).

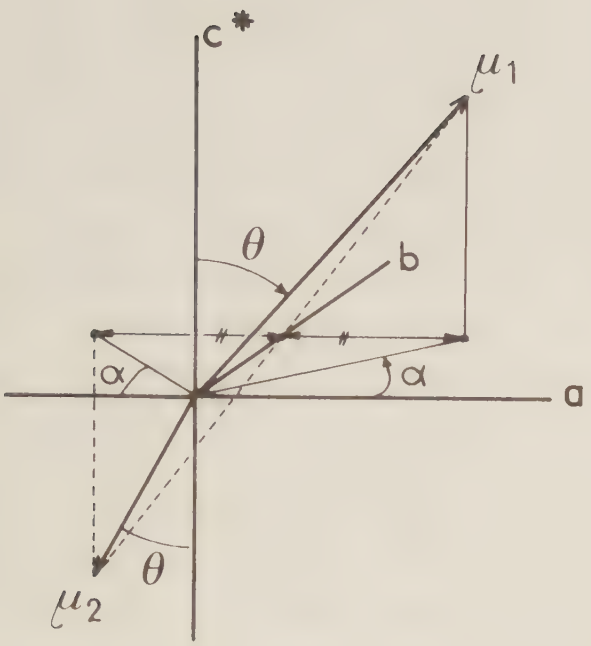


Figure 2

Orientation relative de deux moments de transition $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ correspondant à une même vibration des deux dimères 1 et 2 de la maille monoclinique. Ces deux moments de transition se déduisent l'un de l'autre par une rotation de π autour de l'axe $\vec{b}$.

Lorsque l'interaction de ces vibrations est suffisante pour lever la dégénérescence, l'un des moments de transition est polarisé parallèlement à l'axe $\vec{b}$ et l'autre, dans le plan $(\vec{a}\vec{c})$. Lorsque la dégénérescence n'est pas levée, la partie imaginaire de l'ellipsoïde diélectrique est une ellipse dont l'un des axes est parallèle à $\vec{b}$ et l'autre est dans le plan $(\vec{a}\vec{c})$. Les vibrations des groupements méthylène ont en plus la symétrie orthorhombique de la sous-maille des chaînes aliphatiques. Pour les vibrations dont la dégénérescence est levée comme c'est le cas de la vibration de cisaillement δCH_2, une des composantes (1472 cm^{-1}) est polarisée suivant l'axe $\vec{a}'$ et l'autre (1462 cm^{-1}) suivant l'axe $\vec{b}'$ $(=\vec{b})$, toutes les deux étant perpendiculaires à l'axe de la chaîne aliphatique. Comme $\vec{a}'$ est déduit $\vec{a}$ (au module près) par la rotation autour de $\vec{b}$ dont l'angle correspond à l'inclinaison des chaînes par rapport à la normale au substrat (cf. figure 2 du chapitre III), l'angle d'inclinaison de $\vec{a}'$ est le complémentaire de celui des chaînes. L'axe $\vec{b}$ est parallèle aux plans hydrophiles des cristallites.

Dans le cas des vibrations de valence du groupement méthylène, la levée de dégénérescence n'est que partielle et vaut 6 cm^{-1} pour la vibration asymétrique $\nu_a CH_2$ (2920 cm^{-1}) alors qu'elle n'est que de 3 cm^{-1} pour la vibration symétrique $\nu_s CH_2$ (2847 cm^{-1}) [1]. Dans tous les cas, elle est très inférieure à la largeur de raie de chacune des composantes (9 cm^{-1} pour les composantes de $\nu_a CH_2$ et 7,5 cm^{-1} pour celles de $\nu_s CH_2$). Il en résulte, lors de la décomposition des deux pics d'absorption, une certaine incertitude sur la détermination de l'intensité de leurs composantes. S'il était possible lors du transfert des couches monomoléculaires d'orienter sur le substrat toutes les cristallites parallèlement à une même direction, le dichroïsme à incidence variable effectué séparément sur l'une ou l'autre des deux composantes des vibrations de valence permettrait de déterminer l'orientation des chaînes aliphatiques.

2. ORIENTATION DES MOLECULES ET DES CRISTALLITES DANS LES COUCHES MONOMOLECULAIRES

2.1. Orientation des molécules.

Pour une vibration non dégénérée le dichroïsme à incidence variable dépend de l'orientation des cristallites sur le substrat (repérée par l'angle ϕ) et de celle des moments de transition dans les cristallites (repérée par l'angle θ qu'ils font avec la normale au substrat). L'orientation des cristallites est déterminée à π près par dichroïsme à incidence normale en faisant tourner le plan de polarisation d'un angle γ par rapport à une direction liée au substrat. La valeur de $\langle \sin\phi \rangle$ intervenant dans l'expression du dichroïsme à incidence variable ne peut être calculée qu'en faisant des hypothèses a priori sur la distribution d'orientation des cristallites. Cependant si les cristallites sont transférées sur les deux faces du substrat, la symétrie de leur orientation fait que le dichroïsme à incidence variable ne dépend pas du sens d'orientation des cristallites mais seulement de $\langle \sin^2\phi \rangle$. L'inclinaison des moments de transition par rapport au substrat peut alors être déterminée sans ambiguïté.

Sur les figures 3 et 4 sont représentées les valeurs expérimentales du dichroïsme de la vibration de cisaillement δCH_2 (1472 cm^{-1}) pour 41 couches d'acide béhénique et d'acide ω-tricosénoïque transférées sur les deux faces d'une lame de fluorure de calcium. Le transfert est effectué lorsque la pression du film est égale à 25 mN/m, la vitesse du substrat est de 5 mm/mn. Les expériences de dichroïsme à incidence normale décrites au chapitre précédent ont montré que dans ces conditions les couches de Langmuir sont formées de cristallites dont l'axe $\vec{a}$ est orienté préférentiellement dans une direction parallèle au transfert. Sur ces mêmes figures est aussi représenté le dichroïsme calculé à partir de l'équation (40) du chapitre II en tenant compte de l'orientation des cristallites sur le substrat déduite des expériences de dichroïsme à incidence normale (Fig. 5). La comparaison des valeurs expérimentales et calculées donnent pour inclinaison du moment de transition par rapport à la normale au substrat :

$\theta_{a'} = 67° \pm 2°$ pour les multicouches d'acide béhénique

$\theta_{a'} = 72° \pm 2°$ pour les multicouches d'acide ω-tricosénoïque.

Le moment de transition de cette vibration étant polarisé suivant l'axe $\vec{a}'$ de la sous-maille orthorhombique (figure 2 du chapitre III), c'est-à-dire perpendiculairement à l'axe des chaînes aliphatiques et dans un plan normal au substrat, l'inclinaison des chaînes par rapport à la normale au plan du film est de 23° dans les couches d'acide béhénique et de 18° dans celle d'acide ω-tricosénoïque. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celle observée (35°) dans les cristaux d'acide stéarique forme C [42, 46]. La même comparaison effectuée sur la composante δCH_2 (1462 cm^{-1}) dont le moment de transition est parallèle à $\vec{b}$, donc aux plans hydrophiles, donnent pour angle de cet axe avec la normale au substrat :

$\left.\begin{array}{l}\theta_b = 90 \pm 5° \text{ pour les multicouches d'acide béhénique} \\ \theta_b = 90 \pm 5° \text{ pour les multicouches d'acide ω-tricosénoïque}\end{array}\right\}$ Fig. 6

Ceci montre que les cristallites se transfèrent de telle sorte que leurs plans [0,0,1] soient pratiquement parallèles à la surface du substrat indépendamment des rugosités microscopiques de ce dernier. L'orientation de moments de transition ayant une direction voisine du plan du substrat est déterminée avec une incertitude assez grande

car la variation du dichroïsme à incidence variable est stationnaire pour $\theta = 90°$. L'absence totale d'absorption à 1462 cm^{-1} dans les expériences par réflexions métalliques confirme le parallélisme entre les plans [0,0,1] et le substrat.

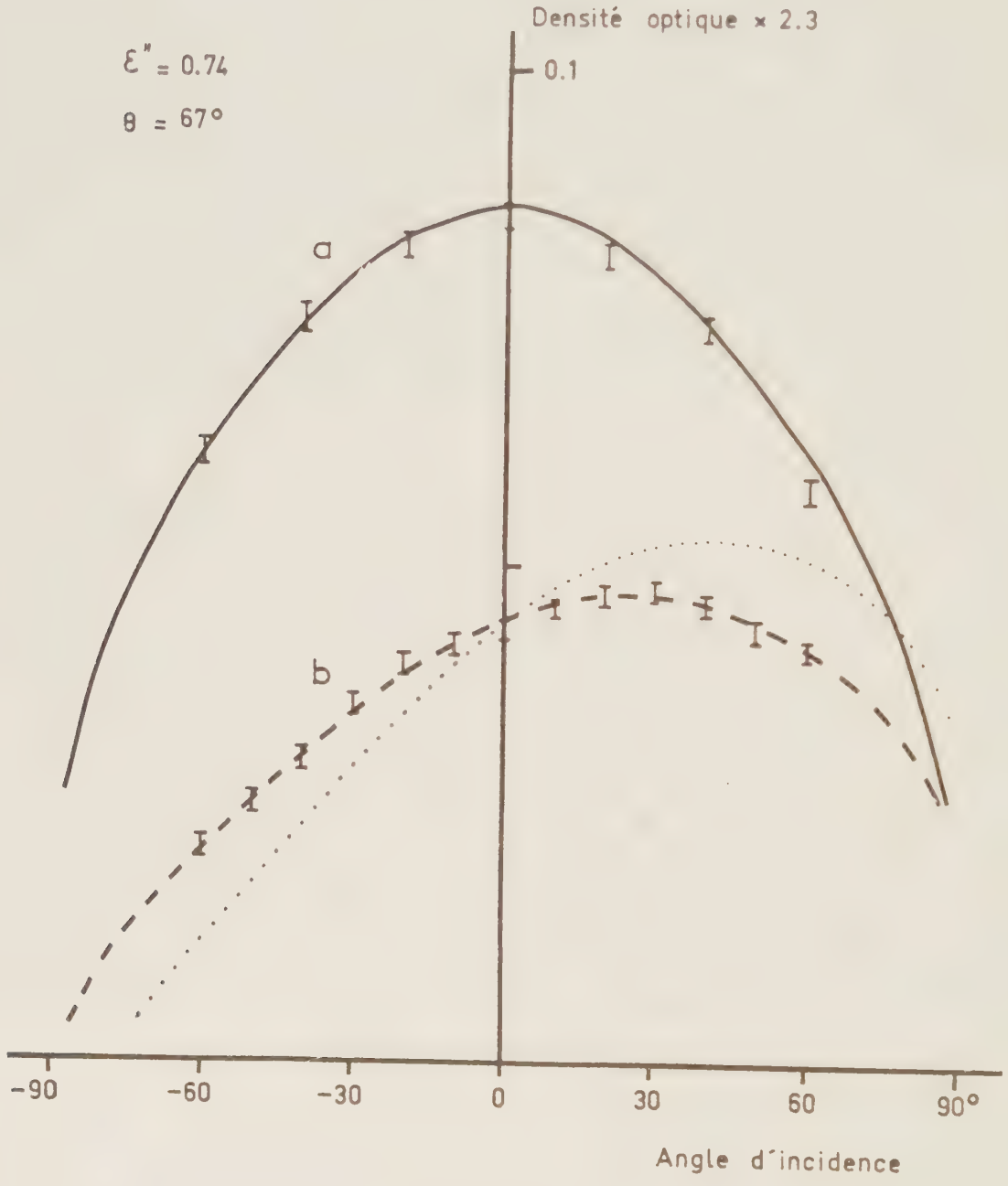


Fig. 3 - Dichroïsme à incidence variable de la vibration δCH_2 (1472 cm^{-1}) pour 41 couches d'acide docosanoïque transférées sur un substrat de CaF_2.
(a) Couches transférées sur les deux faces du substrat.
(b) Couches transférées sur une face.
.... Absorption calculée en supposant toutes les cristallites orientées dans le même sens.
---- Absorption calculée en supposant que 25% des cristallites sont orientées dans le sens opposé (cf. Fig. 8).

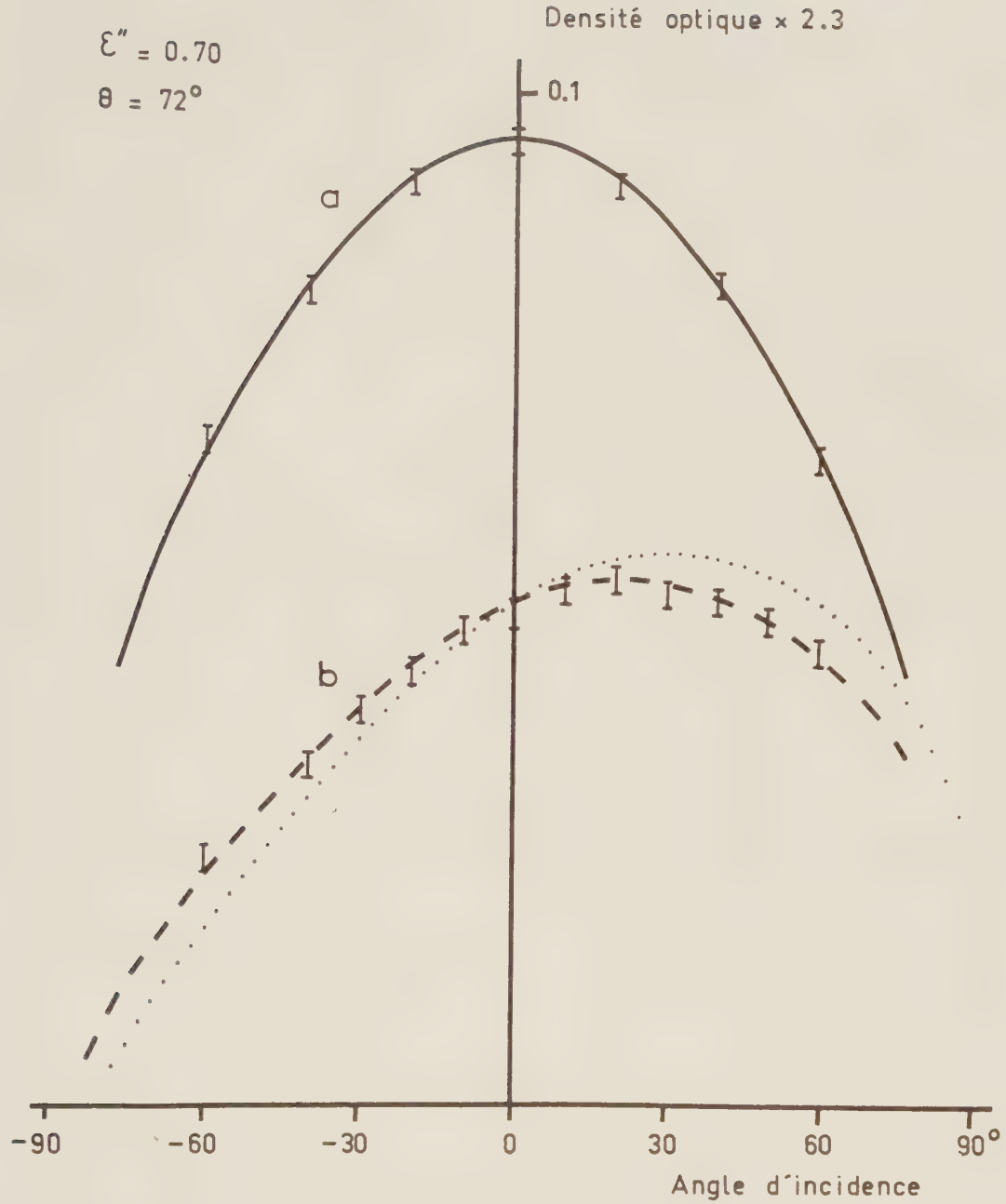
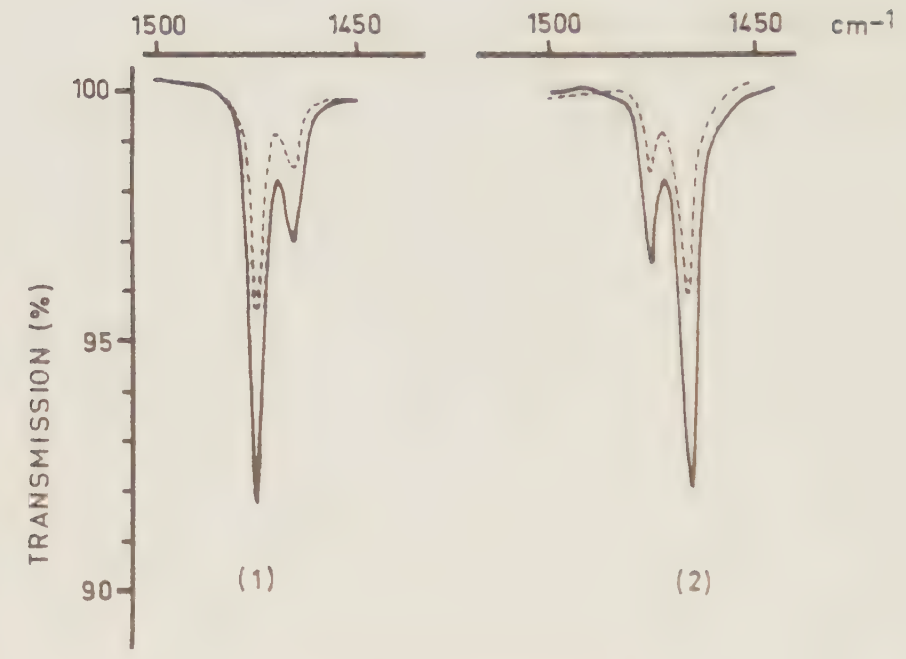
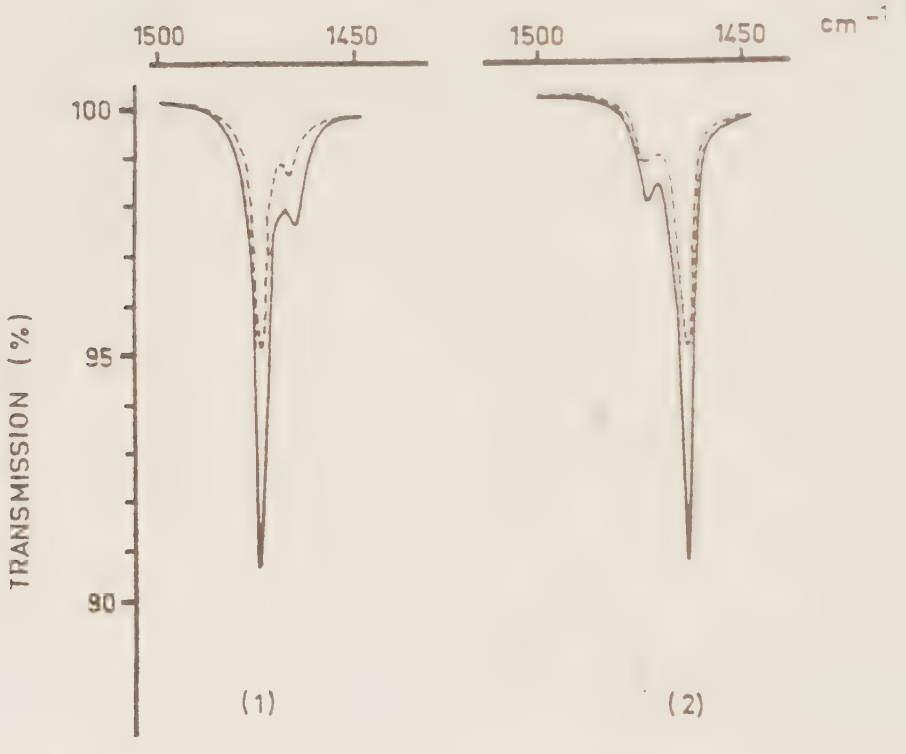


Fig. 4 - Dichroïsme à incidence variable de la vibration δCH_2 (1472 cm^{-1}) pour 41 couches d'acide ω-tricosénoïque transférées sur un substrat de CaF_2.
(a) Couches transférées sur les deux faces du substrat.
(b) Couches transférées sur une face.
.... Absorption calculée en supposant toutes les cristallites orientées dans le même sens.
---- Absorption calculée en supposant que 17% des cristallites sont orientées dans le sens opposé (cf. Fig. 8).



Acide docosanoïque



Acide ω-tricosénoïque

Fig. 5 - Dichroïsme à incidence normale de la vibration de cisaillement δCH_2 pour 41 couches.
(1) Champ électrique parallèle à la direction du transfert
(2) Champ électrique perpendiculaire à la direction du transfert.
---- Couches transférées sur une face du substrat.
——— Couches transférées sur les deux faces.

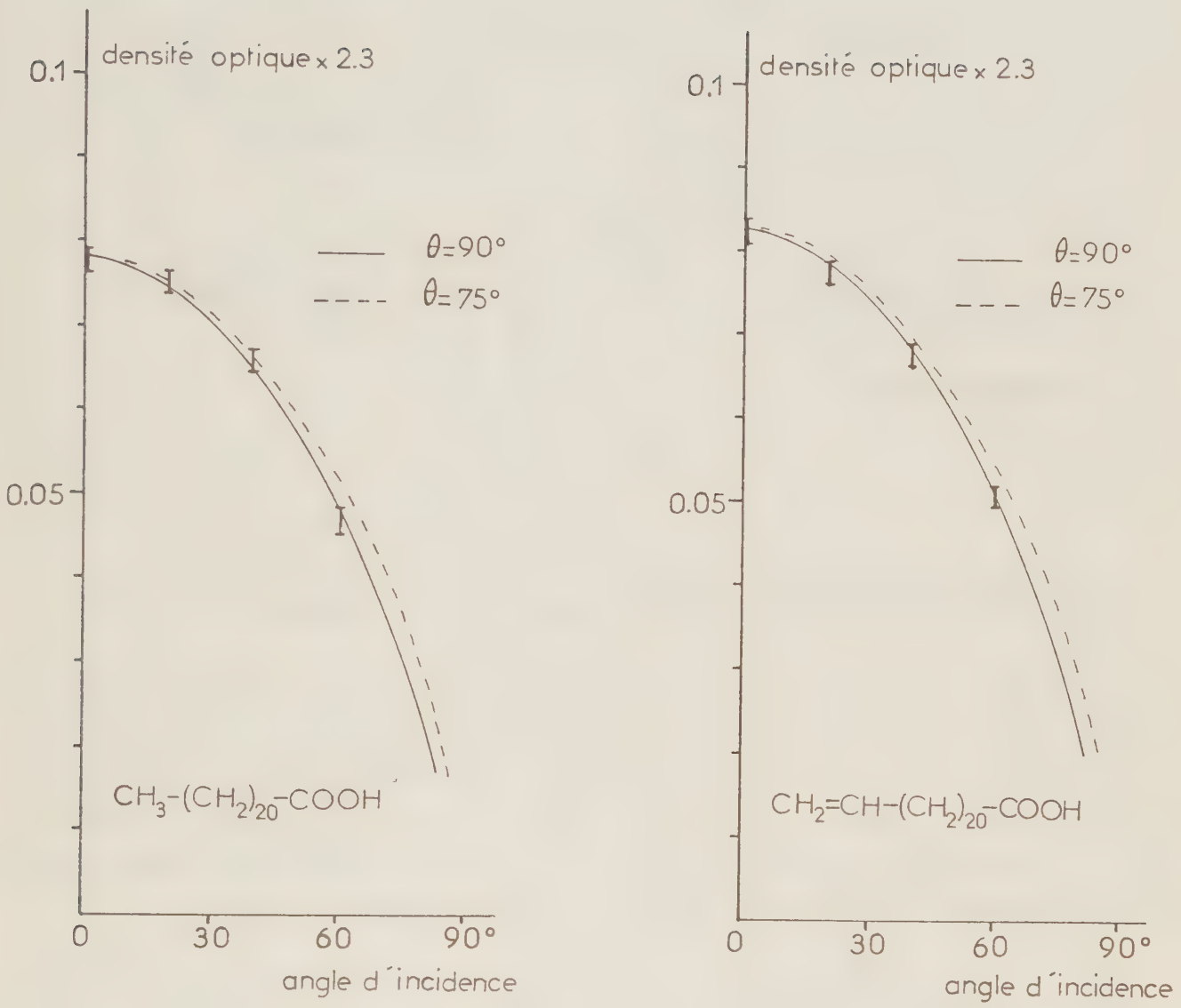


Fig. 6 - Dichroïsme à incidence variable de la vibration δCH_2 ($1462\ cm^{-1}$) pour 41 couches transférées sur les deux faces d'un substrat de CaF_2. Le plan d'incidence a été choisi perpendiculairement à la direction de transfert pour augmenter l'absorption. Les courbes théoriques sont calculées pour des moments de transition situés dans le plan du substrat (trait continu) et faisant un angle de 15° avec le plan du substrat (trait interrompu).

2.2. Sens d'inclinaison des chaînes aliphatiques.

Pour préciser l'orientation des cristallites nous avons effectué des expériences de dichroïsme à incidence variable en ne transférant des couches que sur une face du substrat, dans les conditions représentées sur la figure 7.

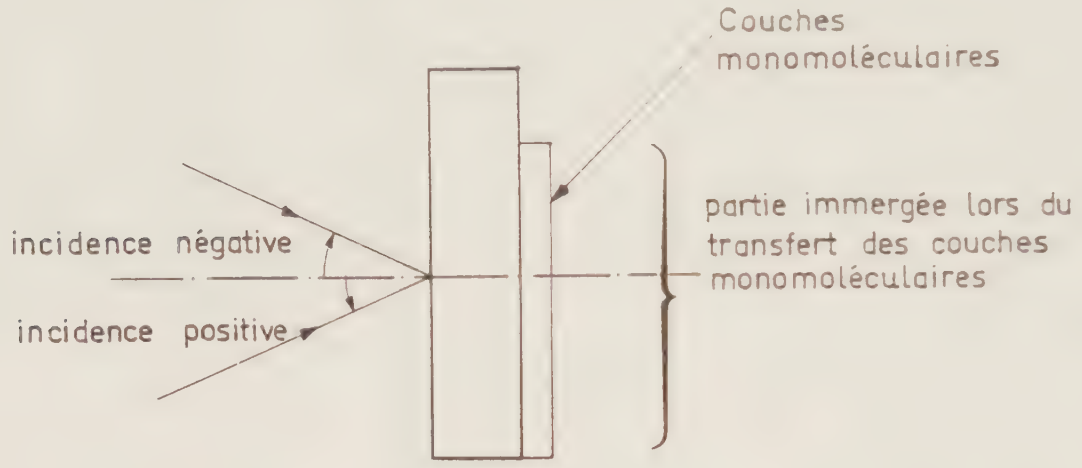


Fig. 7 - Conditions expérimentales adoptées lors de la mesure du dichroïsme à incidence variable lorsque les couches sont transférées sur une seule face du substrat.

Le dichroïsme de la vibration δCH_2 (1472 cm^{-1}) présente une très forte dissymétrie par rapport à l'incidence normale (Figs 3 et 4), ce qui montre que les cristallites ont tendance à s'orienter dans un même sens. Pour rendre compte quantitativement de leur orientation, nous supposerons de plus que leur distribution est gaussienne ce qui permet de calculer $\langle\sin\phi\rangle$ en fonction de $\langle\sin^2\phi\rangle$

$$\langle\sin\phi\rangle = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int \exp-[(\phi - \tfrac{\pi}{2})^2/2\sigma^2]\sin\phi d\phi = e^{-\sigma^2/2} = (2\langle\sin^2\phi\rangle - 1)^{1/4}$$

Les courbes théoriques calculées dans ces conditions ont une variation un peu trop rapide au voisinage de l'incidence nulle (Figs 3 et 4). On rend mieux compte des valeurs expérimentales en supposant qu'une fraction f des cristallites est orientée sur le substrat dans le sens opposé, ce qui revient à remplacer $\langle\sin\phi\rangle$ par $(1-f)\langle\sin\phi\rangle - f\langle\sin\phi\rangle$. L'absorption calculée ainsi rend bien compte de l'absorption expérimentale, en prenant f = 25% pour l'acide béhénique (Fig. 3) et f = 17% pour l'acide ω-tricosénoïque (Fig. 4). La distribution des cristallites sur le substrat dans les couches d'acide béhénique et d'acide ω-tricosénoïque est représentée sur la figure 8.

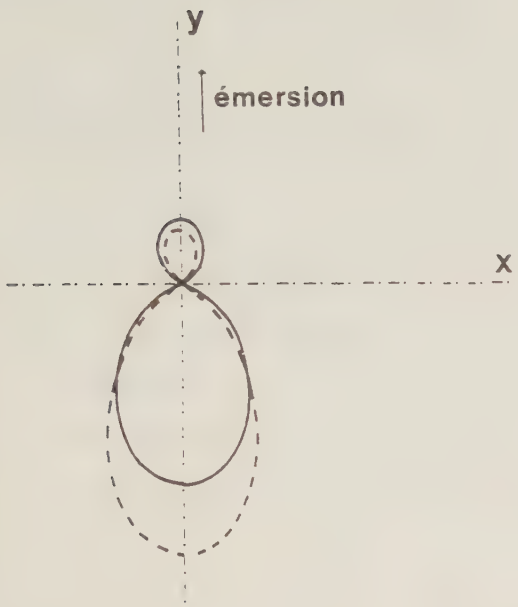


Figure 8

Orientation des axes $\vec{a}$ des cristallites en supposant leur distribution gaussienne.
Le rayon vecteur est proportionnel au nombre de cristallites dans lesquelles l'axe $\vec{a}$ est parallèle à ce rayon vecteur.
—— acide béhénique
---- acide ω-tricosénoïque

Elles ont donc une orientation préférentielle telle que les chaînes aliphatiques soient inclinées vers le haut du substrat. Ce sens d'inclinaison préférentiel peut avoir plusieurs causes :

i) Lors du transfert du film, aussi bien à l'émersion qu'à l'immersion du substrat, les groupements hydrophiles sont soumis à une force hydrodynamique, par suite de leur vitesse relative par rapport à l'eau du bain, qui tend à incliner les chaînes aliphatiques dans le sens de l'émersion (Fig. 9).

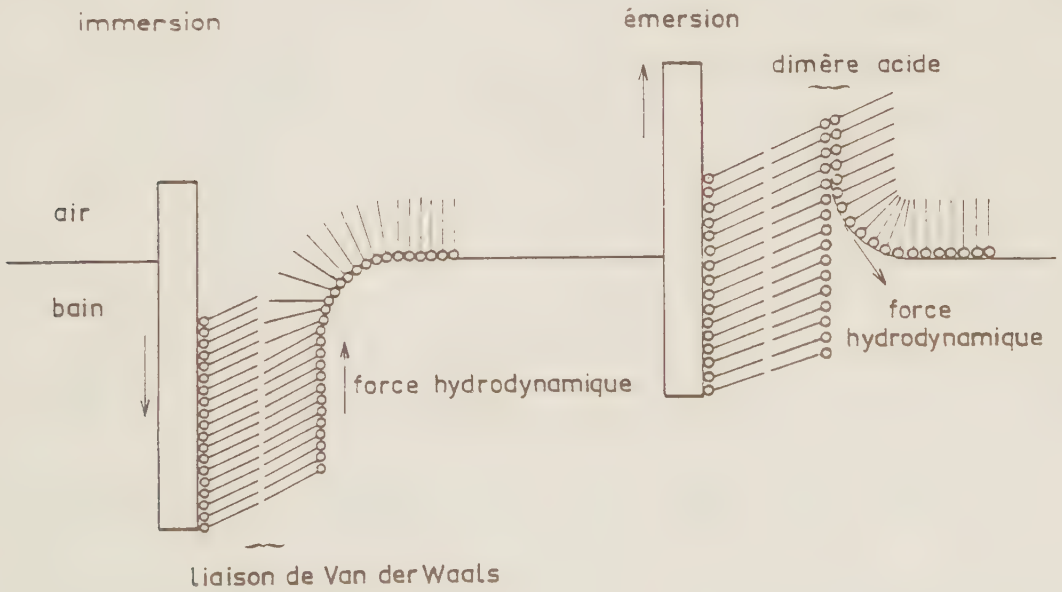


Fig. 9 - Force hydrodynamique s'exerçant sur les extrémités hydrophiles des molécules lors du transfert des couches de Langmuir-Blodgett.

ii) Il est aussi possible qu'un processus de recristallisation intervienne dans la zone où le substrat émerge du bain.

Il faut noter que le transfert des nouvelles couches aux précédentes lors de l'émersion et le transfert lors de l'immersion ne sont pas équivalents. En effet dans le cas de l'émersion, les molécules qui viennent d'être transférées forment avec les molécules de la couche précédente un dimère acide dont l'énergie de liaison est 14 kcal/mole [57-58] alors que lors de l'immersion l'énergie de liaison est celle de la liaison de Van der Waals (2,7 kcal/mole pour l'interaction entre groupements méthyl [59-60]). Ces valeurs d'énergie très différentes peuvent aussi expliquer la dissymétrie existant entre les deux directions de transfert.

Des expériences de diffraction électronique par réflexion en incidence rasante ont aussi mis en évidence l'orientation préférentielle des cristallites dans le sens du transfert et l'inclinaison des chaînes aliphatiques dans le sens de l'émersion [30].

3. ORIENTATION DES MOMENTS DE TRANSITION DES VIBRATIONS DE VALENCE DES GROUPEMENTS METHYLENE.

Lorsque la sous-maille des chaînes aliphatiques est orthorhombique et contient deux chaînes la levée de dégénérescence des vibrations asymétrique νCH_2^a (2920 cm^{-1}) et symétrique νCH_2^s (2847 cm^{-1}) est inférieure à leur largeur de raie. Il est alors difficile d'évaluer l'intensité de chacune des composantes des deux vibrations d'une façon suffisamment précise pour déterminer l'orientation des moments de transition. Les plans des deux chaînes aliphatiques de la maille étant perpendiculaires entre eux à quelques degrés près [44, 61-63], les moments de transition des vibrations symétrique et asymétrique d'une chaîne ont une direction très voisine des moments de transition des vibrations asymétrique et symétrique de l'autre chaîne, tant qu'on néglige l'interaction des deux molécules de la maille. Dans ces conditions et si la levée de dégénérescence est faible devant la largeur de raie le dichroïsme de ces deux vibrations devrait être le même. Or pour des couches de Langmuir formées de cristallites orientées dans la direction de transfert, l'absorption à incidence normale due à la vibration asymétrique est

plus forte lorsque le champ électrique est parallèle à la direction de transfert alors que celle due à la vibration symétrique est plus forte lorsque le champ électrique est perpendiculaire à la direction de transfert (Figure 10).

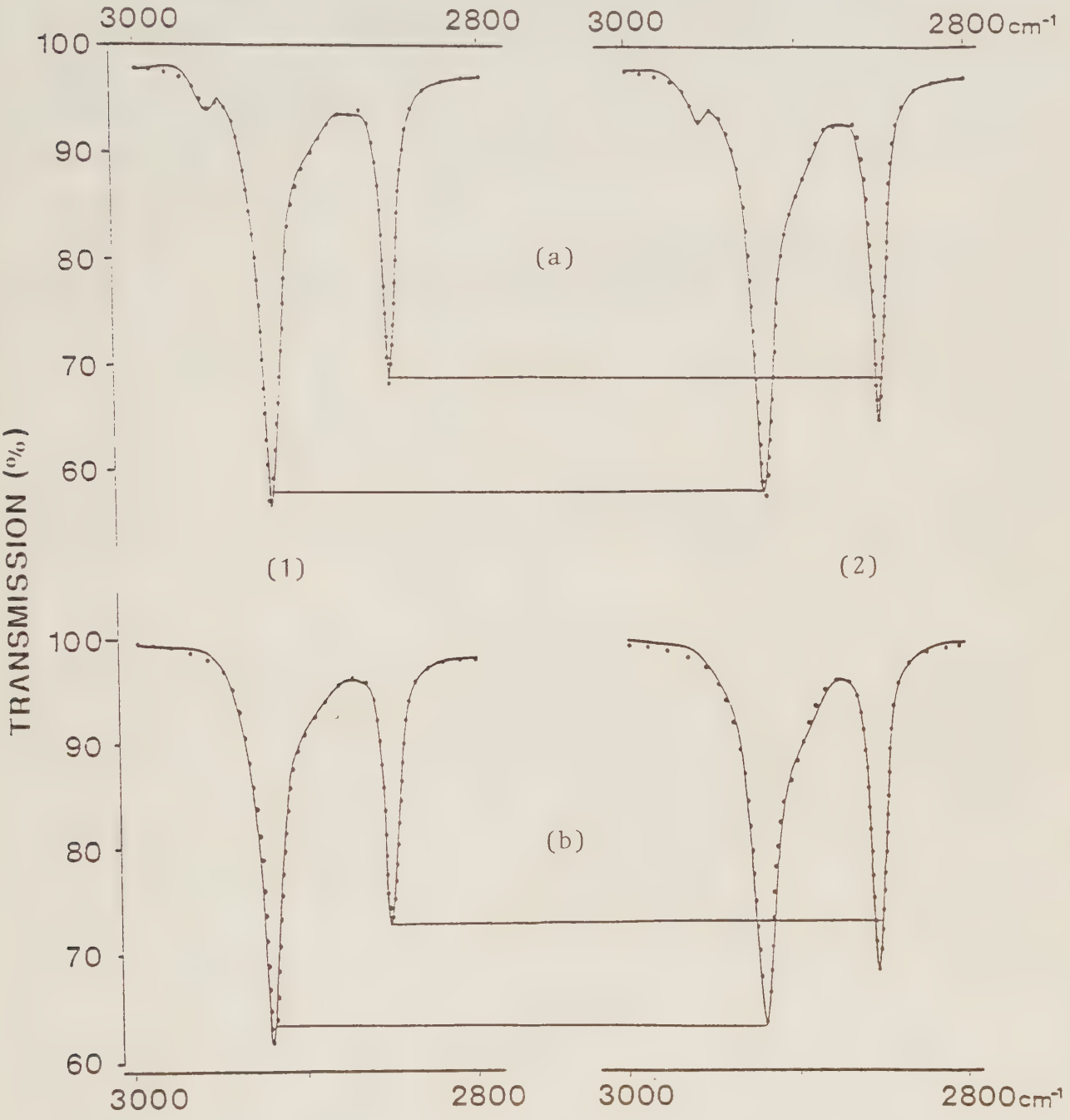


Fig. 10 - Dichroïsme à incidence normale des vibrations de valence des groupements CH_2.

(a) 41 couches d'acide béhénique sur les deux faces d'un substrat de CaF_2.
(b) 41 couches d'acide ω-tricosénoïque sur les deux faces d'un substrat de CaF_2.

(1) Champ électrique parallèle à la direction de transfert.
(2) Champ électrique perpendiculaire à la direction de transfert.

En fait pour ces deux vibrations la levée de dégénérescence n'est pas la même : elle vaut 6 cm^{-1} pour la vibration asymétrique et 3 cm^{-1} pour la vibration symétrique (Tableau ci-dessous [1]).

Levée de dégénérescence de vibration de valence des groupements méthylène.

				Polarisation	Largeur de raie
νCH_2^a	2920 cm^{-1}	perpendiculaire au plan de la chaîne	2921 cm^{-1}	a'	9 cm^{-1}
			2916 cm^{-1}	b'(b)	9 cm^{-1}
νCH_2^s	2847 cm^{-1}	dans le plan de la chaîne, perpendiculaire à son axe	2849 cm^{-1}	b'(b)	7.5 cm^{-1}
			2846 cm^{-1}	a'	7.5 cm^{-1}

Tant qu'on ne tient pas compte des phénomènes de dépolarisation, l'absorption à incidence normale de ces deux vibrations ne dépend que de la projection des moments de transition sur le plan du substrat. Celle-ci a respectivement pour valeur :

- $\mu_a, \cos\theta_c$ pour la composante μ_a, polarisée parallèlement à $\vec{a}'$ et qui se projette selon $\vec{a}$. θ_c est l'angle d'inclinaison des chaînes tel qu'il a été déterminé précédemment (cf. figure 2 du chapitre III, page 51) ;
- μ_b pour la composante polarisée parallèlement à $\vec{b}$.

Pour calculer l'absorption il faut tenir compte de plus de l'angle que fait le champ électrique infrarouge $\vec{E}$ avec les axes $\vec{a}$ et $\vec{b}$. L'absorbance de la composante polarisée selon $\vec{a}'$ est donc proportionnelle à $\mu_a^2, \cos^2\theta_c \langle\cos^2(\vec{E},\vec{a})\rangle$ et celle de la composante polarisée selon $\vec{b}$ est proportionnelle à $\mu_b^2 \langle\cos^2(\vec{E},\vec{b})\rangle$. Comme $\vec{a}$ et $\vec{b}$ sont perpendiculaires entre eux, on a la relation :

$$\langle\cos^2(\vec{E},\vec{a})\rangle + \langle\cos^2(\vec{E},\vec{b})\rangle = 1.$$

Les valeurs moyennes $\langle\cos^2\rangle$ sont déterminées comme précédemment à partir du dichroïsme de la vibration de cisaillement δCH_2.

Dans la décomposition des pics d'absorption (Fig. 10) nous avons aussi tenu compte de la vibration de valence νOH (2900 cm^{-1}) du groupement acide [1] ainsi que de la vibration νCH_2^a (2932 cm^{-1}) des deux derniers groupements méthylène situés en ω de la chaîne aliphatique [48]. Les moments de transition parallèles à $\vec{a}'$ et $\vec{b}'$ des deux composantes résultant de la complète levée de dégénérescence de la vibration de cisaillement δCH_2 (1470 cm^{-1}) peuvent être calculés, à un facteur près, de la même façon.

Supposons que les moments de transition après levée de dégénérescence s'expriment classiquement en fonction des moments de transition $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ des deux molécules de la maille :

$$\vec{\mu}_{a',b'} = \frac{\vec{\mu}_1 \pm \vec{\mu}_2}{\sqrt{2}}$$

$\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ peuvent alors se calculer explicitement :

$$\vec{\mu}_{1,2} = \frac{\vec{\mu}_{a'} \pm \vec{\mu}_{b'}}{\sqrt{2}}$$

L'orientation des moments de transition dans le plan $(\vec{a}',\vec{b}')$ est représentée sur la figure 11 pour les molécules d'acide béhénique et d'acide ω-tricosénoïque situées à l'origine de la maille telles que le plan de leur chaîne carbonée coupe le plan $(\vec{a}',\vec{b}')$ suivant une direction voisine de la bissectrice de $(\vec{a}',\vec{b}')$.

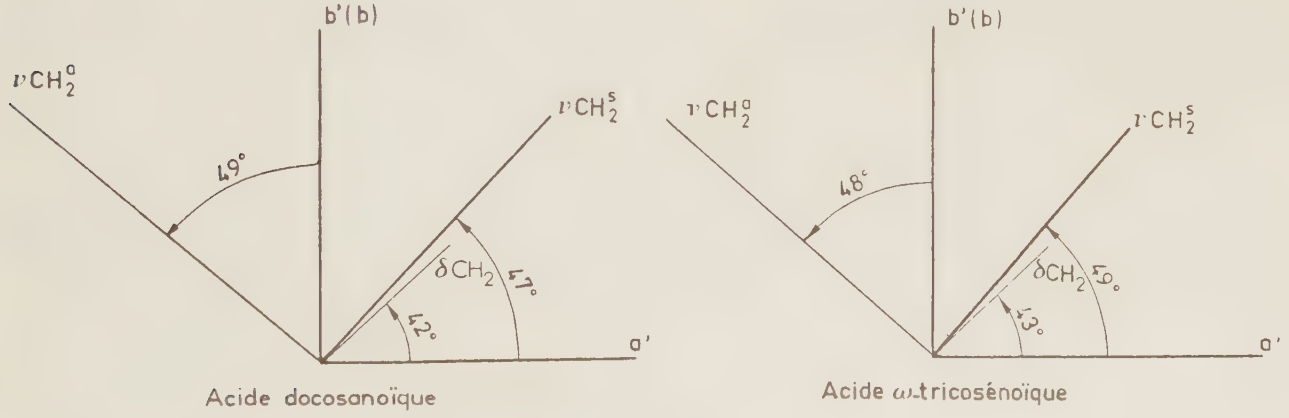


Fig. 11 - Orientation des moments de transition des vibrations de valence et de cisaillement des groupements CH_2. Coupe par un plan perpendiculaire à la direction des chaînes aliphatiques.

Comme on peut s'en rendre compte sur la figure 12 le rapport des pics d'absorption d'une vibration, pour les deux polarisations du faisceau parallèlement et perpendiculairement au transfert, varie rapidement avec l'orientation du moment de transition dans le plan perpendiculaire aux chaînes aliphatiques. Ceci permet d'obtenir l'orientation des moments de transition avec une précision supérieure à 2°. Il est évidemment possible de déterminer l'orientation du moment de transition de la vibration δCH_2, d'autant plus aisément que la levée de dégénérescence est totale.

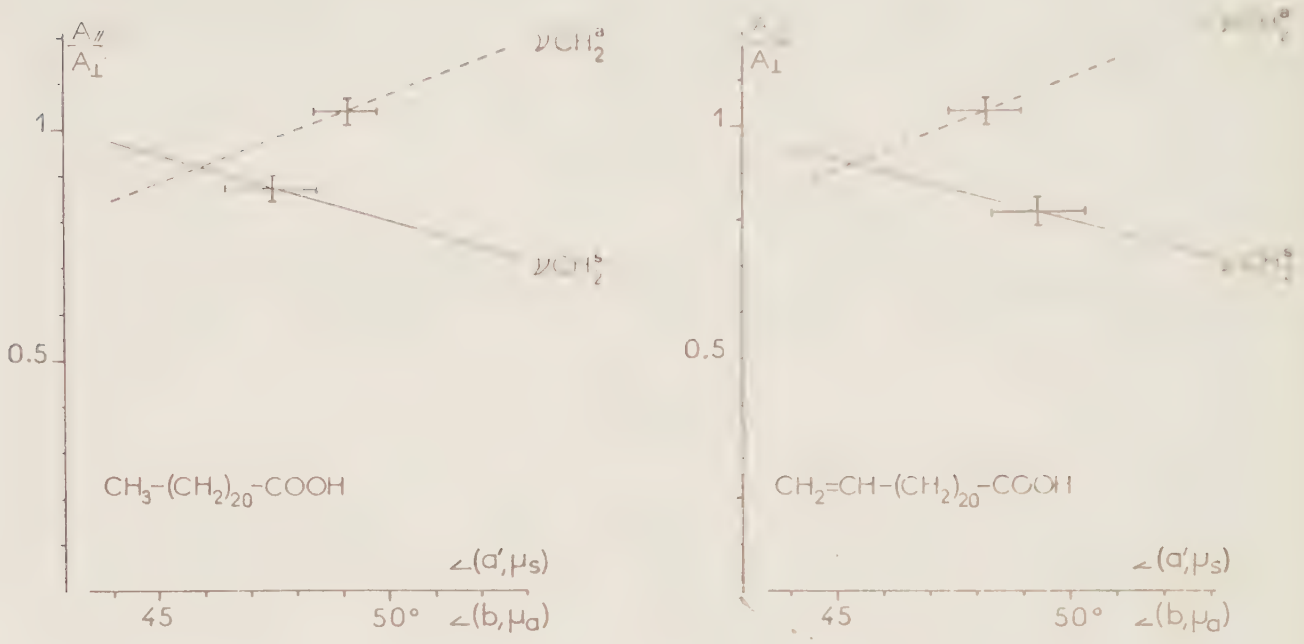


Fig. 12 - Influence de l'orientation des moments de transition dans le plan perpendiculaire aux chaînes (cf. fig. 11) sur le rapport $A_{//}/A_{\perp}$ des absorptions lorsque le faisceau infrarouge est polarisé parallèlement et perpendiculairement à la direction de transfert.

Les angles sont mesurés à partir de $\vec{a}'$ pour le moment de transition correspondant à la vibration νCH_2^s et à partir de $\vec{b}$ pour celui correspondant à la vibration νCH_2^a.

La barre d'erreur (horizontale) sur l'orientation des moments de transition est déduite de celle (verticale) sur le rapport des absorptions.

On remarque sur la figure 11 que les moments de transition des vibrations νCH_2^s et δCH_2 font entre eux un angle de 5°, supérieur aux erreurs expérimentales. Or si l'orientation de ces moments de transition ne dépendaient que de la symétrie de la chaîne aliphatique, elle devrait être la même dans les deux cas (Fig. 1). Cette différence d'orientation provient de l'interaction des modes de vibration entre les deux molécules de la maille. Diverses causes peuvent être responsables de cet effet :

- empêchement stérique qui dépend de la nature du mouvement ;
- interaction dipolaire entre les moments de transition des deux molécules de la maille.

Il est difficile de décider laquelle est prépondérante d'autant plus que l'angle que fait la chaîne carbonée avec l'axe $\vec{a}$' est donné comme étant soit légèrement inférieur [44], soit légèrement supérieur à 45° [61-62].

Chapitre V

ETUDE DE L'ORIENTATION DES MOLECULES DANS LES PREMIERES COUCHES MONOMOLECULAIRES.

Les expériences de dichroïsme par transmission à incidence variable permettent de déterminer l'orientation moyenne des molécules dans des couches de Langmuir-Blodgett ayant quelques centaines d'angströms d'épaisseur. Lorsque les films ne contiennent plus que quelques couches, les deux interfaces substrat-film et film-air ont une importance relative accrue. Il était intéressant d'étudier l'organisation des molécules dans ces films très minces.

Les vibrations qui nous ont servi à déterminer l'orientation des molécules sont polarisées perpendiculairement à l'axe des chaînes aliphatiques. Comme celles-ci ont une orientation voisine de la normale au substrat les moments de transition de ces vibrations sont polarisées dans une direction voisine de celle du substrat. Aussi leur composante normale au substrat est-elle très sensible à d'éventuelles variations d'inclinaison de la chaîne aliphatique. Cette composante étant celle détectée directement lors des expériences de réflexion métallique, nous avons utilisé cette dernière technique pour étudier l'orientation des molécules dans les premières couches.

1. PRINCIPES GENERAUX DE LA METHODE.

1.1. Sensibilité.

Nous avons vu au chapitre II que pour une incidence suffisamment éloignée de l'incidence rasante, l'intensité R de l'onde transverse magnétique réfléchie est donnée par :

$$2,3D_{TM} = \text{Log}_e \frac{R_o}{R} = \frac{n_1^3 \sin^2 \hat{i}}{\cos \hat{i}} \, 8\eta \, \frac{\varepsilon''_{zz}}{\varepsilon'^2_{zz} + \varepsilon''^2_{zz}} \qquad (1)$$

R_o est l'intensité réfléchie par le substrat nu.

L'expression (1) est valable pour les angles d'incidence tels que :

$$\left| \frac{1}{\varepsilon_2} \right| << \cos^2 \hat{i} \qquad (2)$$

Pour les substrats que nous avons utilisés (aluminium et or) le module de l'indice de réfraction $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ est toujours supérieur à 20 [64-66] si bien que la condition (2) est vérifiée dès que l'angle d'incidence est inférieur à $\hat{i}_{max} = \text{Arc cos } \frac{1}{20} = 87°$. L'expression (1) montre que pour augmenter la sensibilité de la méthode on a intérêt à utiliser un grand angle d'incidence, qui reste inférieur à $\hat{i}_{max}$. Si S_o est la section droite du faisceau, la surface de l'échantillon doit être au moins égale à $S_o/\cos\hat{i}$, valeur qui peut être prohibitive (quelques dizaines de cm^2). Aussi est-on amené à former au niveau de l'échantillon une image de la source ce qui conduit à avoir une ouverture du faisceau, légèrement inférieure à 10° dans notre cas. Pour que tous les rayons aient une incidence inférieure à $\hat{i}_{max}$ nous avons choisi comme incidence moyenne $\hat{i}_m = 80°$. Compte tenu de la distribution spatiale $f(\Omega)$ de l'énergie du faisceau incident, l'expression de l'intensité réfléchie devient :

$$2,3D_{TM} = \text{Log}_e \frac{R_o}{R} = \underbrace{\int \frac{\sin^2 \hat{i}}{\cos \hat{i}} \, f(\Omega) d\Omega}_{g(\hat{i}_m)} \times 8\eta \, \frac{\varepsilon''_{zz}}{\varepsilon'^2_{zz} + \varepsilon''^2_{zz}} \qquad (3)$$

La fonction $\sin^2\hat{i}/\cos\hat{i}$ variant très rapidement au voisinage de i_m, $g(\hat{i}_m)$ est aussi une fonction très rapidement variable, dont la valeur ne peut être déterminée avec précision par suite de l'impossibilité de mesurer la distribution $f(\Omega)$. On peut par contre comparer l'absorption d'échantillons étudiés sous le même angle d'incidence $\hat{i}_m$

1.2. Relation entre l'intensité réfléchie, la polarisation et l'intensité des vibrations.

Le champ électrique étant polarisé perpendiculairement au substrat métallique seules sont excitées lors des expériences de réflexion les vibrations dont le moment de transition a une composante dans cette direction :

i) Dans les couches de Langmuir-Blodgett formées de cristallites ayant une molécule par maille les moments de transition n'ont pas de direction imposée par rapport au substrat et de plus ε''_{zz} est directement relié au carré de la projection du moment de transition selon z.

ii) Les couches de Langmuir-Blodgett que nous avons plus particulièrement étudiées sont constituées de cristallites monocliniques ayant deux molécules par maille. Une des molécules se déduit de l'autre par symétrie autour d'un axe hélicoïdal d'ordre 2 parallèle à l'axe de symétrie du système monoclinique. Cet axe $\vec{b}$ étant parallèle au substrat, les composantes des moments de transition des deux molécules s'écrivent dans un repère lié au substrat tel que z soit normal à son plan (Fig. 2 du chapitre IV) :

$$\mu_1 = \mu \begin{bmatrix} \sin\theta \sin\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ \cos\theta \end{bmatrix} \qquad \mu_2 = \mu \begin{bmatrix} -\sin\theta \cos\phi \\ \sin\theta \sin\phi \\ -\cos\theta \end{bmatrix}$$

Lors de la levée de dégénérescence les moments de transition des deux composantes résultantes sont :

$$\mu' = \frac{\mu_1 + \mu_2}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}\mu \begin{bmatrix} 0 \\ \sin\theta \sin\phi \\ 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \mu'' = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\sqrt{2}} \sqrt{2}\mu \begin{bmatrix} \sin\theta \cos\phi \\ 0 \\ \cos\theta \end{bmatrix}$$

μ' est polarisé parallèlement à $\vec{b}$ et μ'' dans le plan $(\vec{a}\vec{c})$. Seule la deuxième composante est active lors des expériences de réflexion.

Dans le cas des faibles absorptions parallèlement à z ($\varepsilon''_{zz} << \varepsilon_o$) l'oscillation de ε'_{zz} au voisinage de la fréquence de résonance devient négligeable devant la constante diélectrique ε_o des couches, si bien que l'expression (3) de la densité optique se simplifie :

$$2,3D_{TM} \approx g(\hat{i}_m)\ 8\eta\ \frac{\varepsilon''_{zz}}{\varepsilon_o^2} \qquad (4)$$

Dans cette hypothèse de faible absorption le champ rayonné d'un dipôle oscillant sur ses voisins est faible devant le champ électrique moyen. ε''_{zz} peut alors s'écrire :

$$\varepsilon''_{zz} = \varepsilon''(\omega-\omega_j)\cos^2\theta \qquad (5)$$

$\varepsilon''(\omega-\omega_j)$ est proportionnel à μ^2 et à la concentration des molécules L'absorption en réflexion est reliée alors de façon très simple à l'inclinaison des moments de transition.

La mesure de l'absorption par les expériences de réflexion ne permet pas à elle seule de savoir si ε''_{zz} est nettement plus faible que ε_o. En effet l'expression $\varepsilon''_{zz}/(\varepsilon'^2_{zz} + \varepsilon''^2_{zz})$ prend une valeur déterminée pour deux valeurs de ε''_{zz} dont le produit vaut ε'^2_{zz} (Fig. 1). Cependant, à partir des expériences en transmission, il est possible d'évaluer $\varepsilon''(\omega-\omega_j)$ donc de majorer ε''_{zz}.

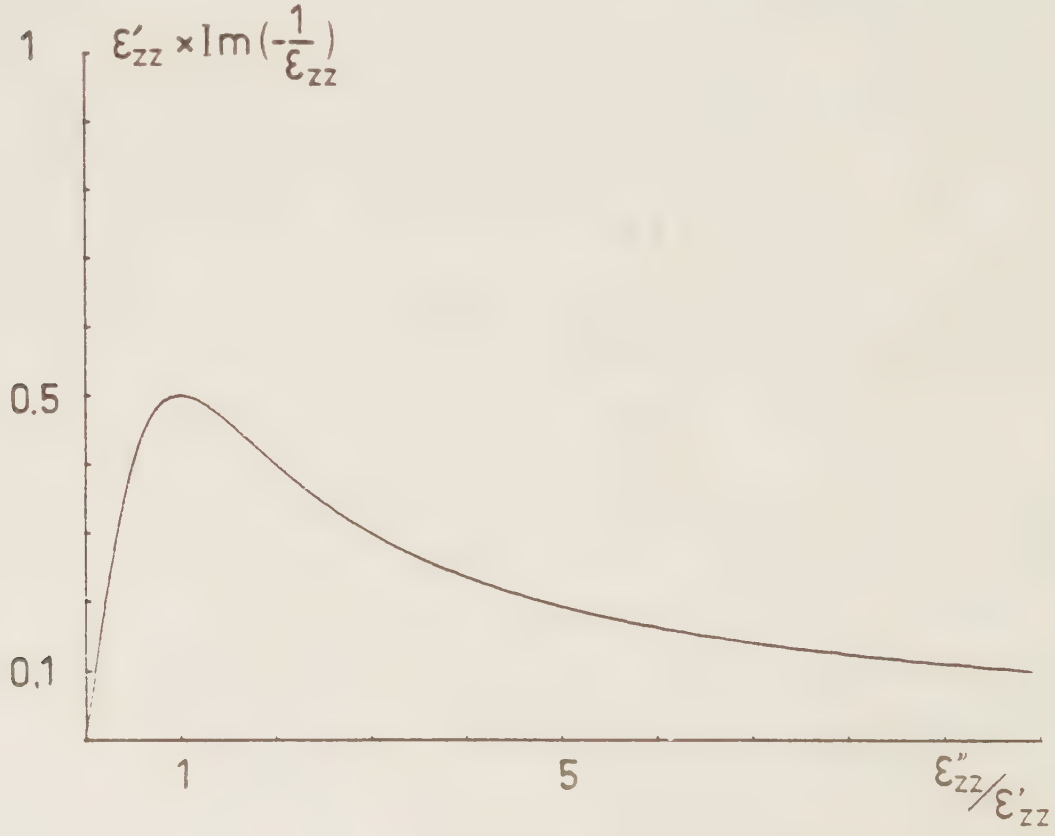


Fig. 1 - Variation de $\mathrm{Im}(-\frac{1}{\varepsilon_{zz}})$ en fonction de ε''_{zz}.

1.3. Polarisation des vibrations étudiées.

Pour étudier l'orientation des molécules dans les premières couches nous avons comparé la variation avec le nombre de couches de l'absorption due à des vibrations ayant deux types de polarisation :

i) Les vibrations polarisées perpendiculairement à l'axe des chaînes aliphatiques et dont l'absorption dépend très fortement de l'inclinaison des chaînes aliphatiques. En effet la variation relative d'absorption pour une variation $d\theta$ d'inclinaison du moment de transition est d'après (5) égal à :

$$\frac{d\varepsilon''_{zz}}{\varepsilon''_{zz}} = -2tg\theta d\theta \qquad (6)$$

Elle est d'autant plus grande que le moment de transition de la vibration est orienté dans une direction voisine du substrat ($\theta = 90°$). Telles sont les deux vibrations de valence et la vibration de cisaillement des groupements méthylène.

ii) Les vibrations ayant une composante normale au substrat importante (vibration de valence $\nu C = O$ du dimère acide, vibration de valence asymétrique νCH_3 pour l'acide docosanoïque). Pour certaines vibrations cette composante est beaucoup plus importante que la composante polarisée dans le plan du substrat : ce sont celles dont l'absorption est très faible lors des expériences de transmission. L'intensité de l'absorption due à ces vibrations est beaucoup moins sensible aux variations d'orientation des molécules. C'est tout particulièrement le cas des vibrations wCH_2 et $\nu C = C$ pour lesquelles θ est faible. La variation de leur absorption en fonction du nombre de couches constitue en quelque sorte une mesure de l'épaisseur du film.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

2.1. Substrats hydrophile (aluminium).

Nous avons tout d'abord étudié l'orientation des molécules dans les premières couches de Langmuir-Blodgett transférées sur un substrat métallique d'aluminium. Celui-ci est rendu hydrophile par la couche d'alumine qui se forme spontanément [29]. Le transfert de la première couche a donc lieu à l'émersion, de telle sorte que les molécules adhèrent au substrat par l'intermédiaire de leur groupement acide. Les films sont alors constitués d'un nombre impair de couches. La variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due aux vibrations $\nu C = C$ et δCH_{2w} (1242 cm^{-1}) est représentée sur les figures 2 et 3. Cette variation est linéaire, aussi bien dans les couches d'acide docosanoïque que dans celles d'acide ω-tricosénoïque. Ceci montre que le transfert des multicouches s'effectue d'une façon régulière. On remarque toutefois sur la figure 4 que le spectre d'absorption de la première couche ne présente pas de pic à 1242 cm^{-1} ni d'ailleurs aucune bande caractéristique de l'acide, tant sous forme dimère (1708 cm^{-1}) que sous forme monomère (1750 cm^{-1}) [69].

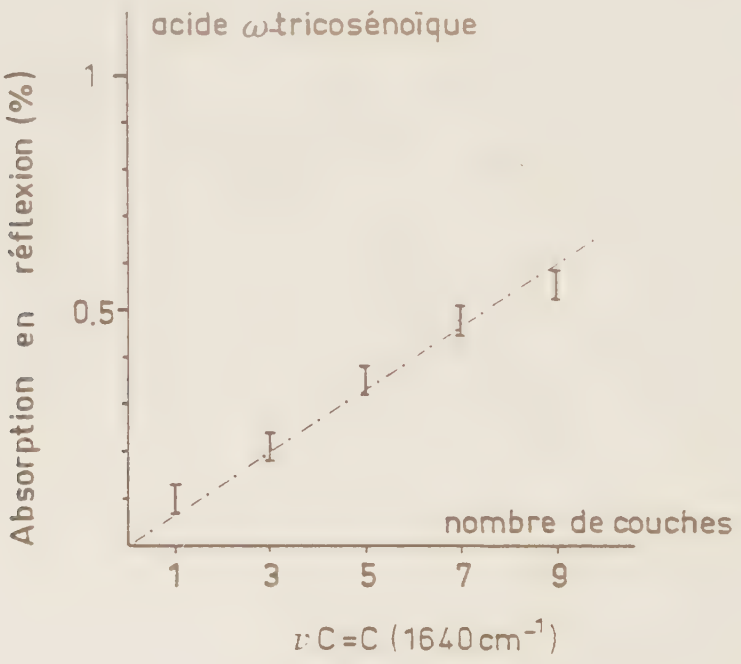


Fig. 2 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la vibration de valence de la double liaison. Le substrat hydrophile est constitué d'une évaporation d'aluminium recouverte de sa couche d'oxyde naturel.

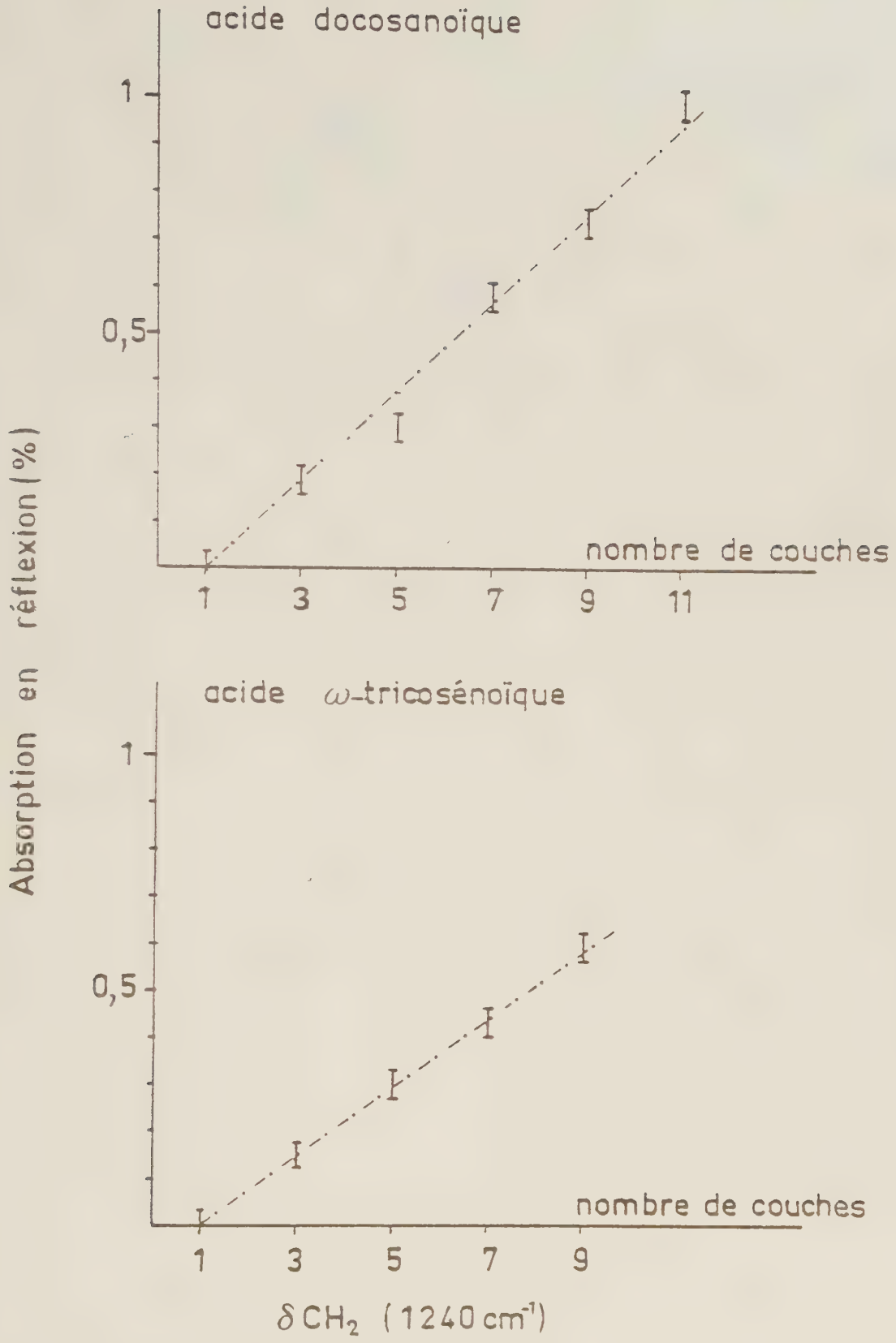


Fig. 3 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la plus intense des bandes de progression. Le substrat hydrophile est constitué d'une évaporation d'aluminium recouverte de sa couche d'oxyde naturel.

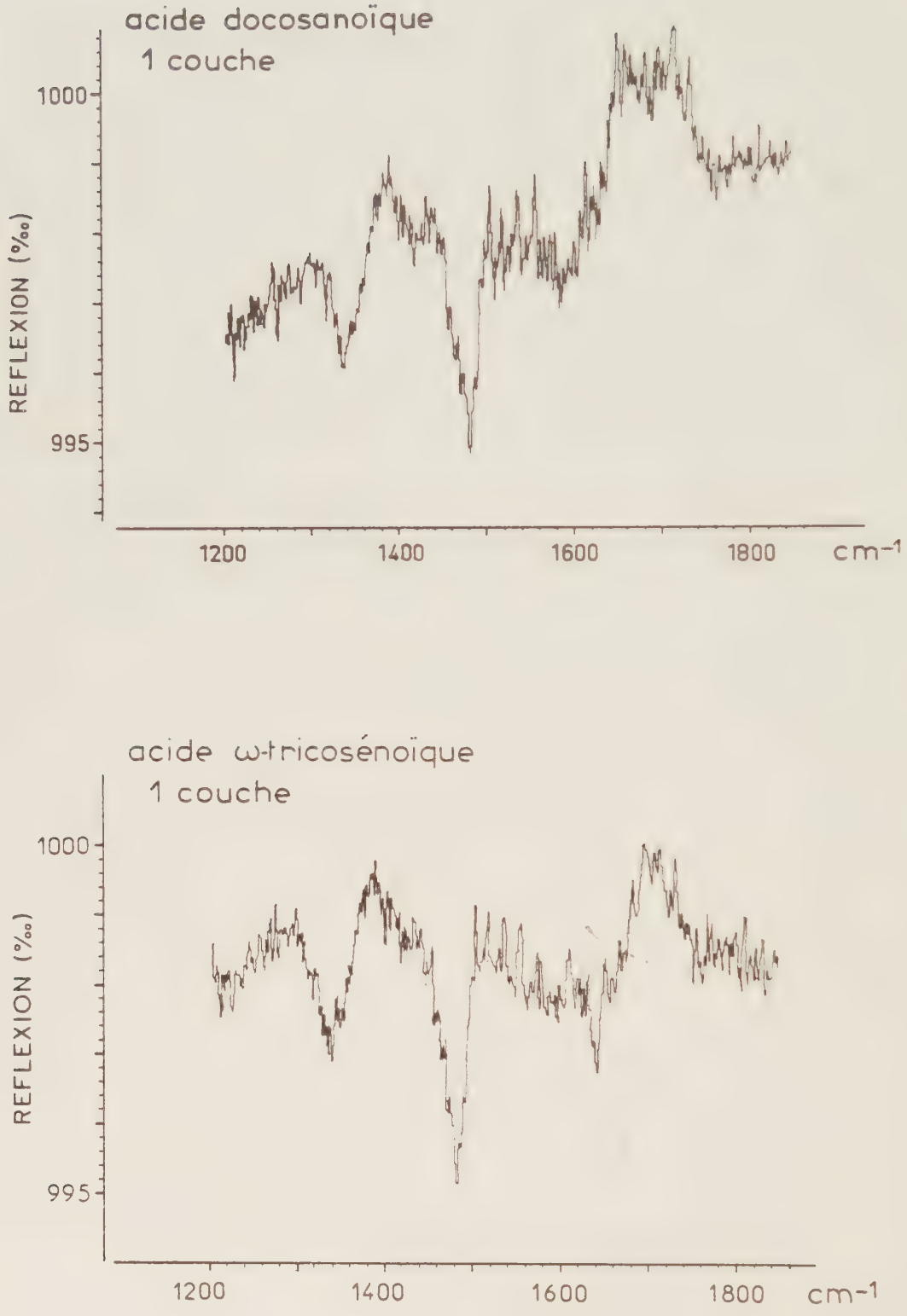


Fig. 4 - Spectre d'absorption d'une couche monomoléculaire transférée sur un substrat hydrophile d'aluminium.

Ceci laisserait penser que le groupement acide a réagi avec le substrat pour former un sel d'aluminium, en accord avec le fait que les bandes de progression ont une intensité très faible dans les sels. Une telle réaction a d'ailleurs été observée par spectroscopie Auger dans les couches de béhénate de calcium [69]. Cependant on n'observe pas les deux bandes caractéristiques de l'ion carboxylate située au voisinage de 1580 et 1440 cm^{-1}, mais deux bandes à 1480 cm^{-1} et 1340 cm^{-1}.

La variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due aux vibrations νCH_2 symétrique (2850 cm^{-1}) et asymétrique (2920 cm^{-1}) est représentée sur la figure 5. Elle est linéaire, avec toutefois un changement de pente à la 5ème couche pour l'acide docosanoïque ; la première couche ne contribue pas à l'absorption. Cette variation peut s'expliquer de la façon suivante : les vibrations de valence des groupements méthylène étant polarisées perpendiculairement à l'axe de la chaîne aliphatique, leur absorption est d'autant plus importante que l'inclinaison des chaînes par rapport à la normale au substrat est grande. Les molécules de la première couche sont donc orientées perpendiculairement au substrat. Dans les couches suivantes leur orientation diffère suivant qu'il s'agit de films d'acide docosanoïque ou ω-tricosénoïque :

i) Dans les films d'acide docosanoïque, les molécules de la deuxième à la cinquième couche sont légèrement inclinées et à partir de la sixième l'inclinaison atteint une valeur constante qui est très vraisemblablement celle déterminée au chapitre précédent par dichroïsme à incidence variable (23°). D'après les équations (4) et (5) l'absorption est proportionnelle à $\sin^2\theta_c$ où θ_c est l'inclinaison des chaînes. Le rapport des pentes de l'absorption avant et après la cinquième couche permet d'évaluer à 15° l'inclinaison des molécules de la deuxième à la cinquième couche. On a représenté sur la figure 7 l'évolution de l'inclinaison des molécules dans les couches successives, en supposant que le transfert de nouvelles couches ne modifie pas la structure des couches précédentes. Le changement d'inclinaison des molécules à partir de la cinquième couche se répercute nettement sur la variation de l'intensité de la bande $\nu C = O$ (Fig. 6).

ii) Dans les films d'acide ω-tricosénoïque, les molécules atteignent dès la deuxième couche leur orientation définitive, celle de la première couche étant perpendiculaire au substrat (Fig. 7).

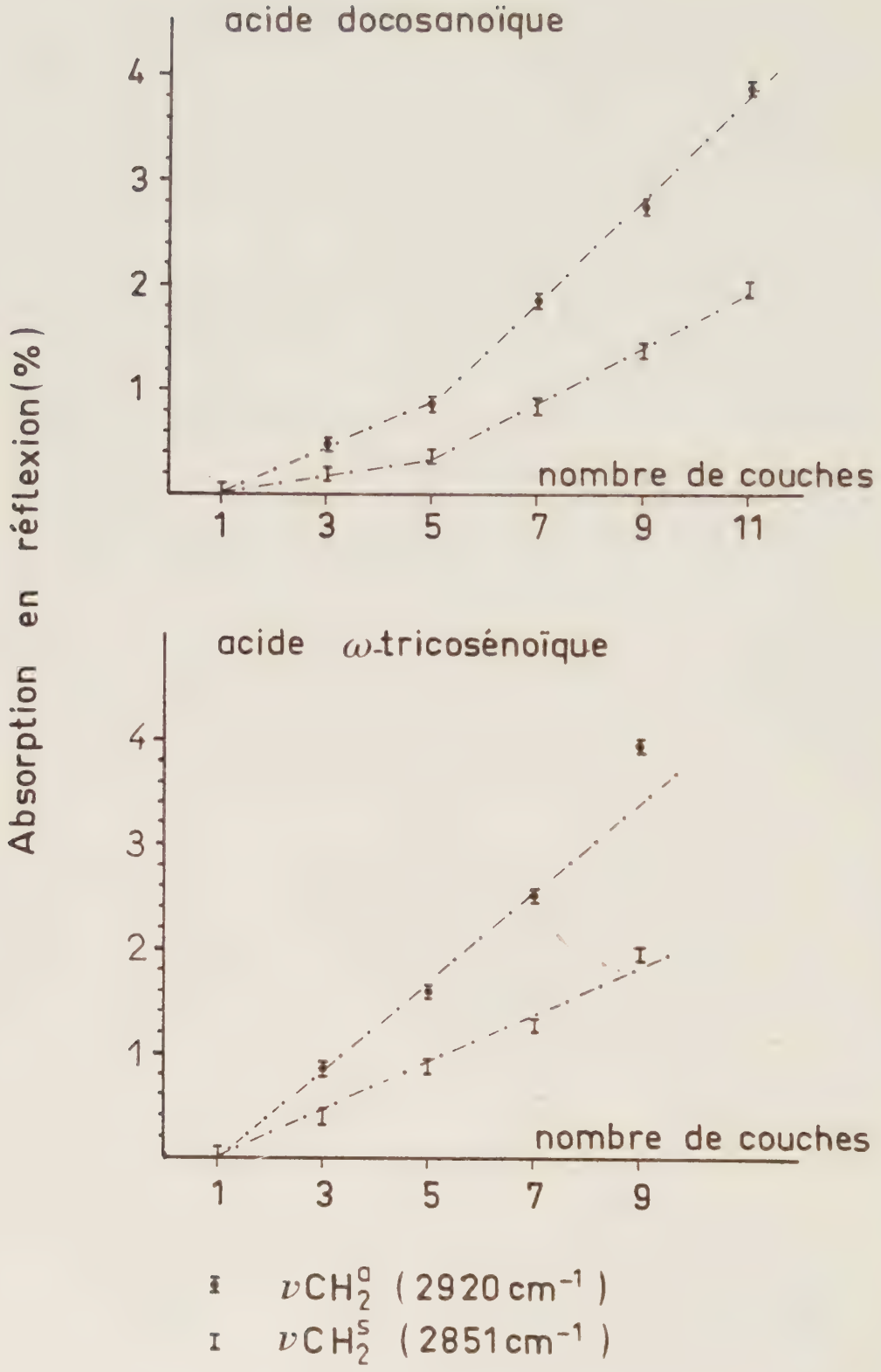


Fig. 5 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due aux vibrations de valence des groupements méthylène. Le substrat hydrophile est constitué d'une évaporation d'aluminium recouverte de sa couche d'oxyde naturel.

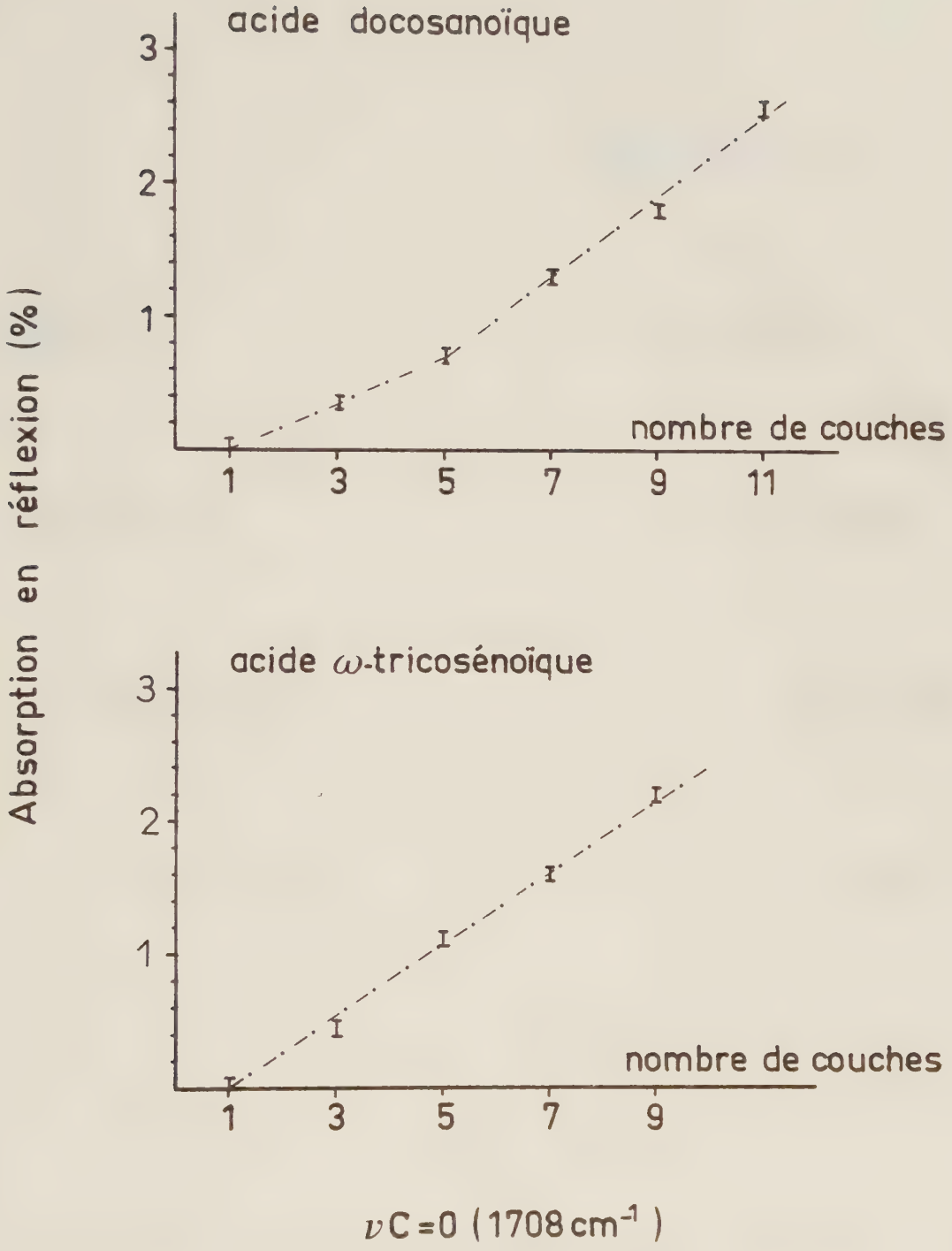


Fig. 6 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la vibration de valence du groupement C = O. Le substrat hydrophile est constitué d'une évaporation d'aluminium recouverte de sa couche d'oxyde naturel.

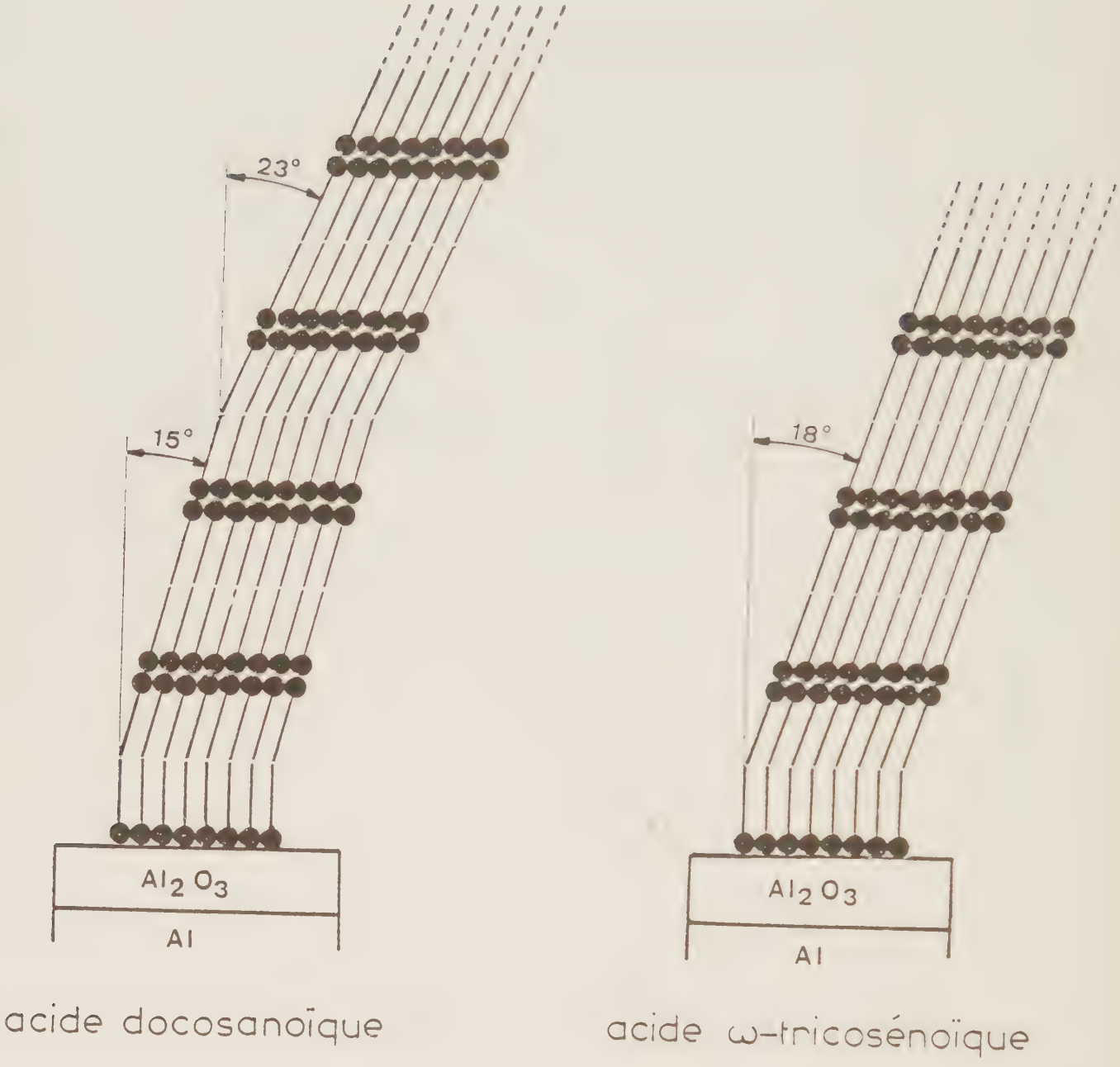


Fig. 7 - Orientation des molécules dans les premières couches monomoléculaires transférées sur un substrat hydrophile d'aluminium recouvert de sa couche d'oxyde naturel.

2.2. Substrat hydrophobe (or).

Les mêmes expériences ont été effectuées en transférant les couches monomoléculaires sur un film d'or évaporé sous vide qui constitue un substrat hydrophobe. Le transfert de la première couche a alors lieu à l'immersion de telle sorte que les molécules adhèrent au substrat par l'intermédiaire de leur extrémité hydrophobe. Les films sont constitués d'un nombre pair de couches. Comme précédemment nous avons tout d'abord étudié la variation de l'intensité des bandes correspondant aux vibrations $\nu C=C$ et δCH_{2w} (1242 cm^{-1}). Cette variation est linéaire avec le nombre de couches (Figs 8 et 9), les deux premières apportant une contribution à cette absorption (contrairement au cas d'une seule couche transférée sur un substrat d'aluminium).

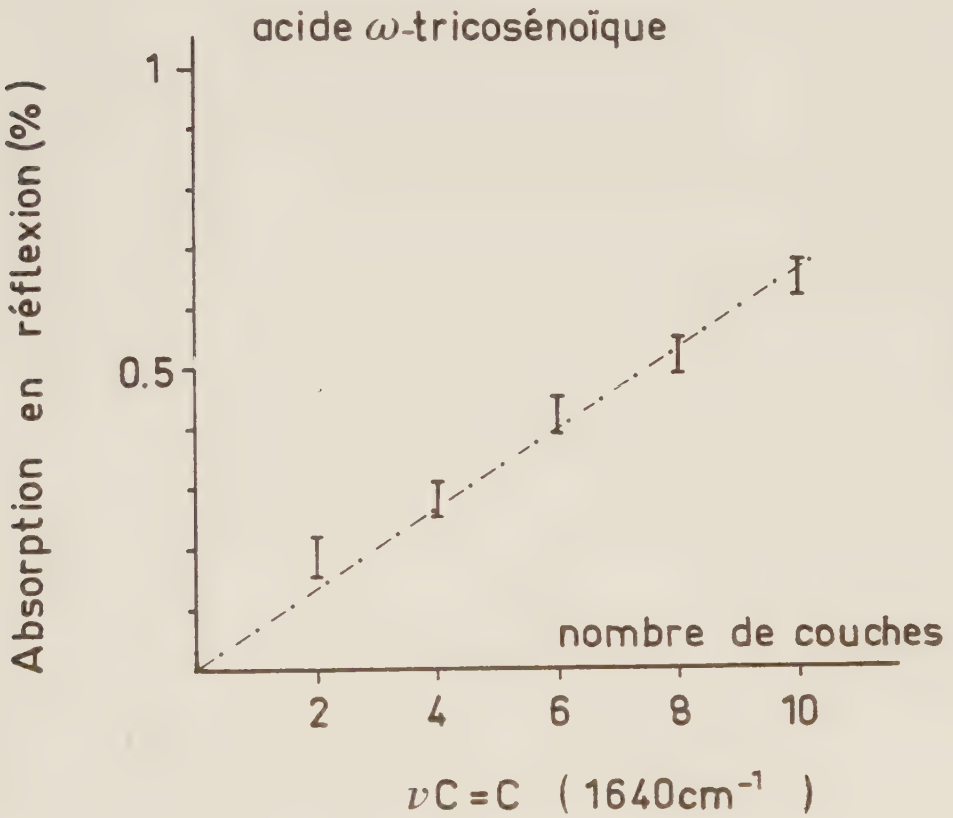


Fig. 8 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la vibration de valence de la double liaison. Le substrat hydrophobe est constitué d'une évaporation d'or.

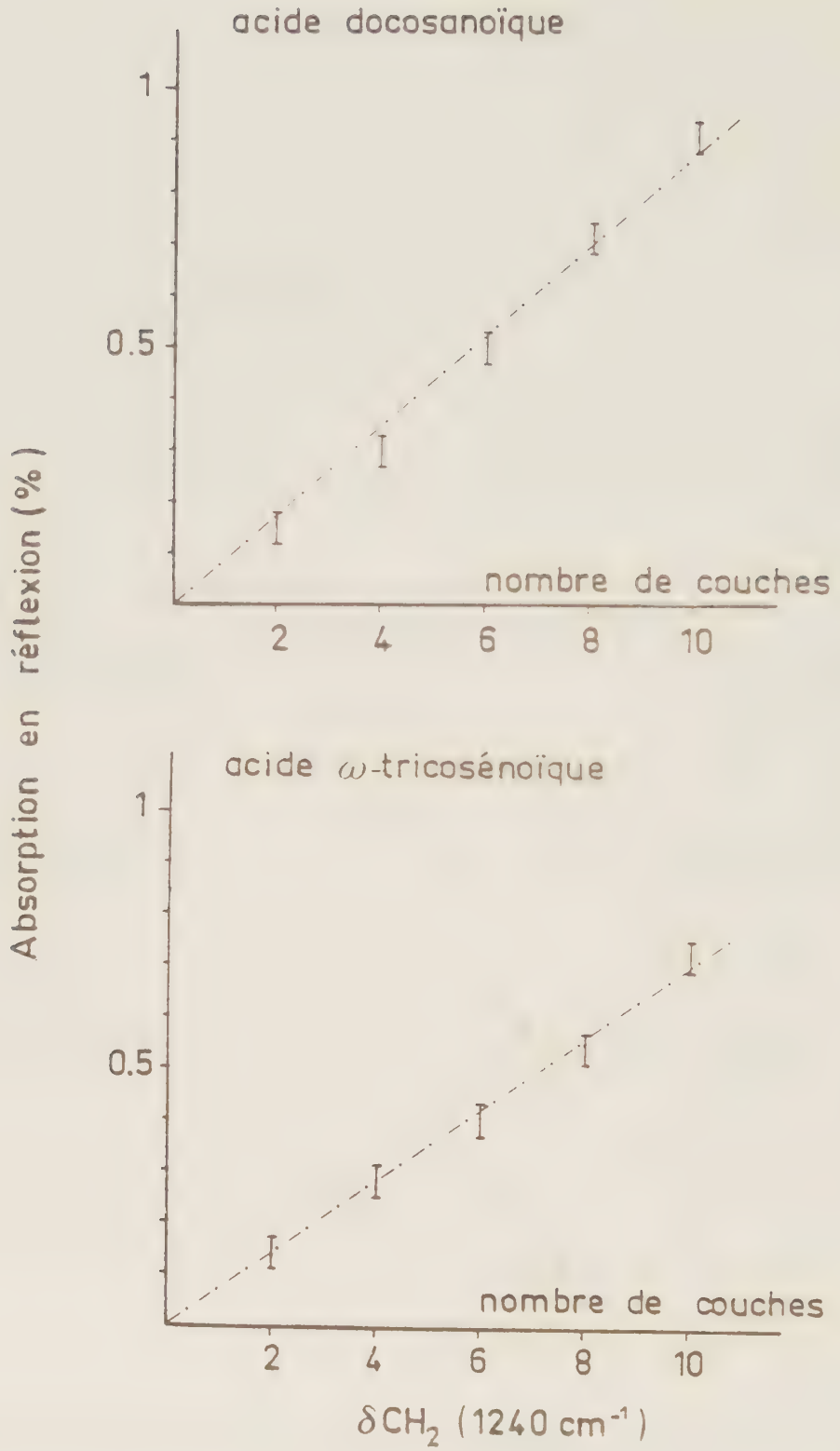


Fig. 9 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la plus intense des bandes de progression. Le substrat hydrophobe est constitué d'une évaporation d'or.

D'ailleurs le spectre d'absorption des deux premières couches présente tous les pics caractéristiques du dimère acide Fig. 10) :

i) Dans les films d'acide docosanoïque la variation de l'intensité des bandes d'absorption correspondant aux vibrations νCH_2 présente un changement de pente à partir de la sixième couche (Fig. 14). L'inclinaison constante des molécules observée à partir de la sixième couche est très vraisemblablement celle (23°) déterminée par dichroïsme à incidence variable. Le rapport des pentes avant et après la quatrième couche permet d'évaluer à 12° l'inclinaison moyenne des chaînes aliphatiques dans les quatre premières couches ; l'orientation des molécules dans les couches successives est représentée sur la figure 12. La variation de l'orientation des molécules à partir de la quatrième couche se répercute sur la variation de l'intensité de la bande correspondant aux vibrations $\nu C = O$ (Fig. 13).

ii) Dans les films d'acide ω-tricosénoïque la variation de l'absorption correspondant aux vibrations νCH_2 est beaucoup plus irrégulière (Fig. 11). Cette irrégularité est peut être liée à la structure granulaire du substrat d'or obtenu par évaporation. Il semblerait que les molécules des couches déjà transférées se réorientent au cours des transferts suivants.

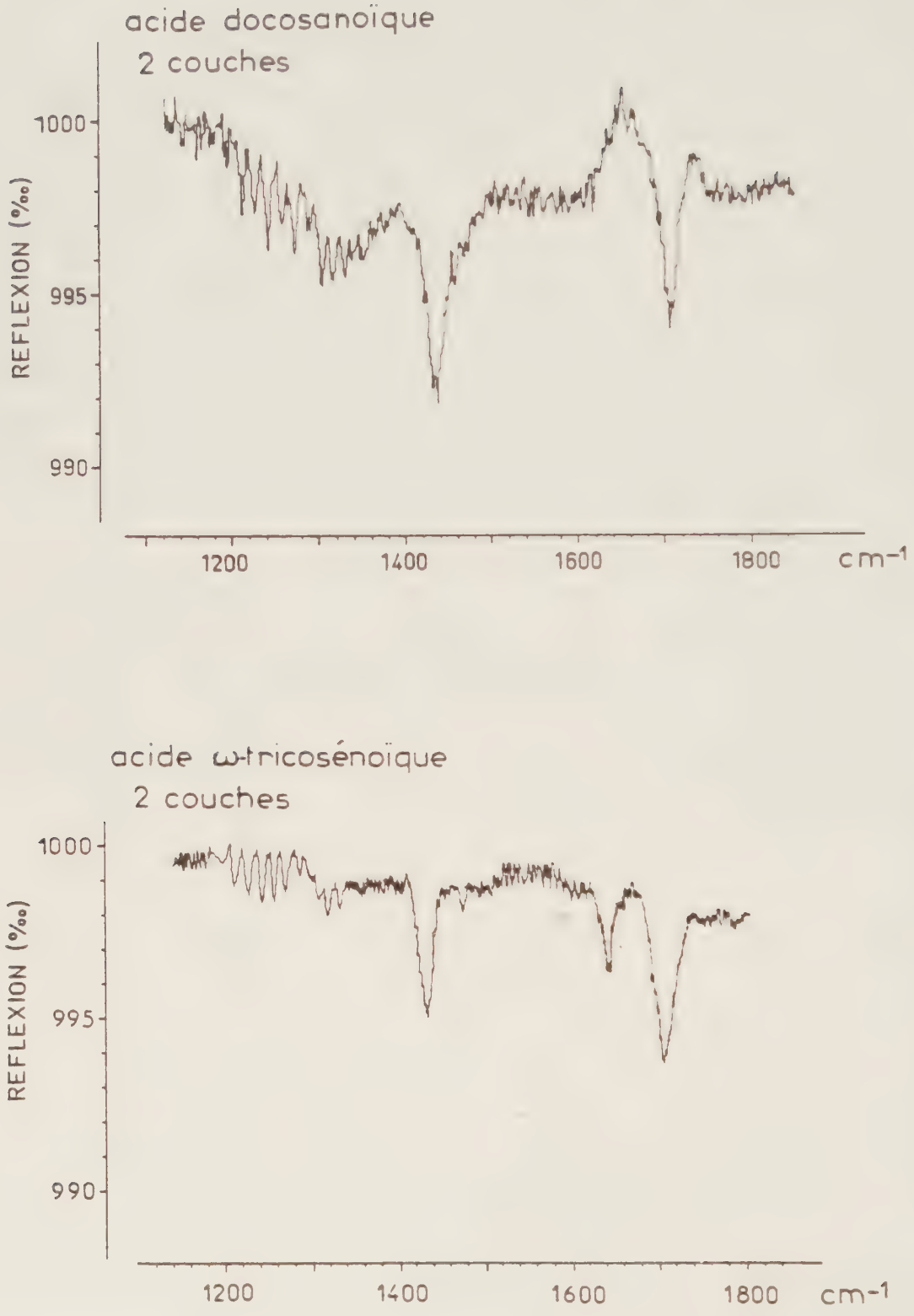


Fig. 10 - Spectre d'absorption de deux couches monomoléculaires transférées sur un substrat hydrophobe d'or.

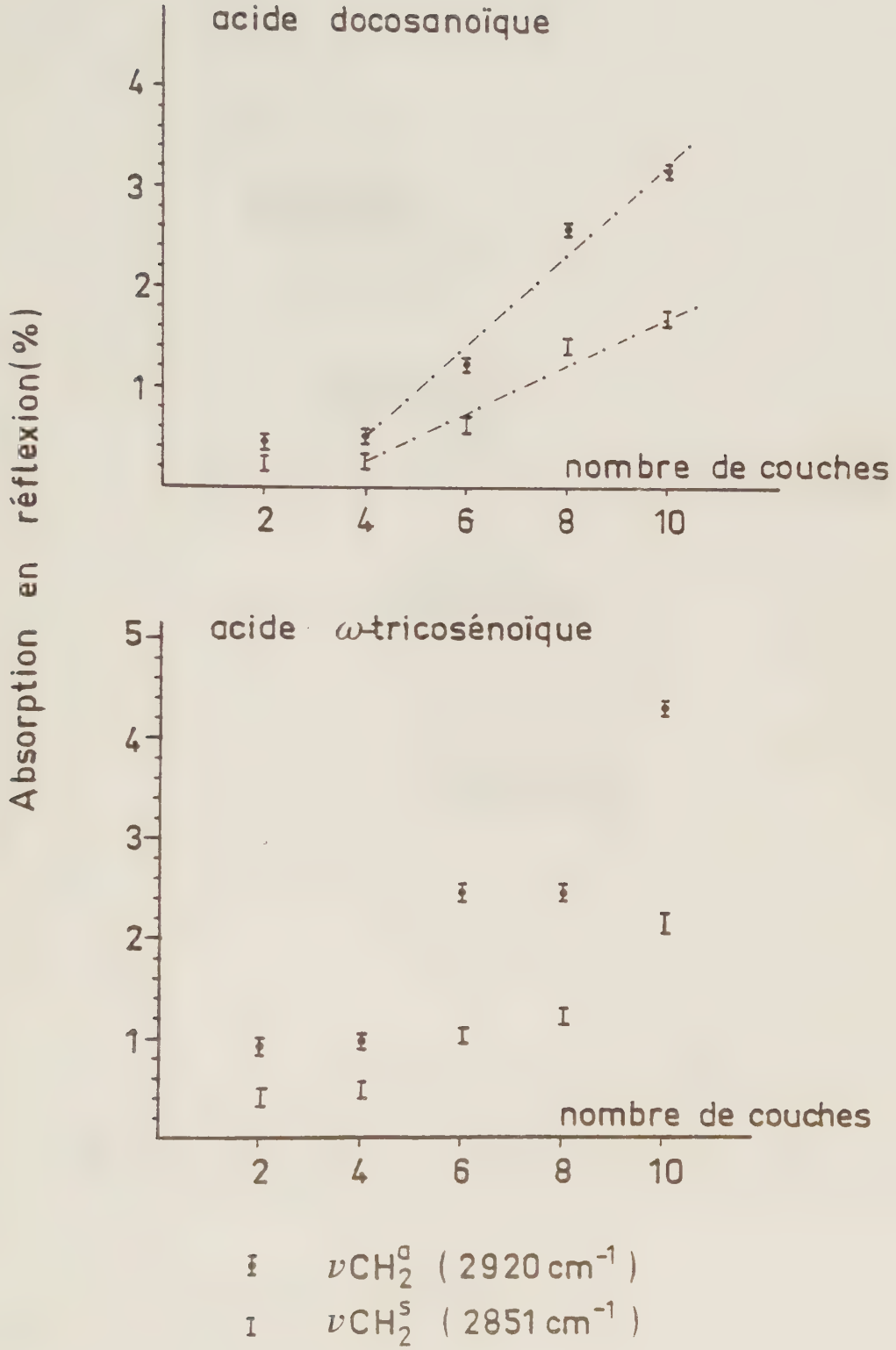
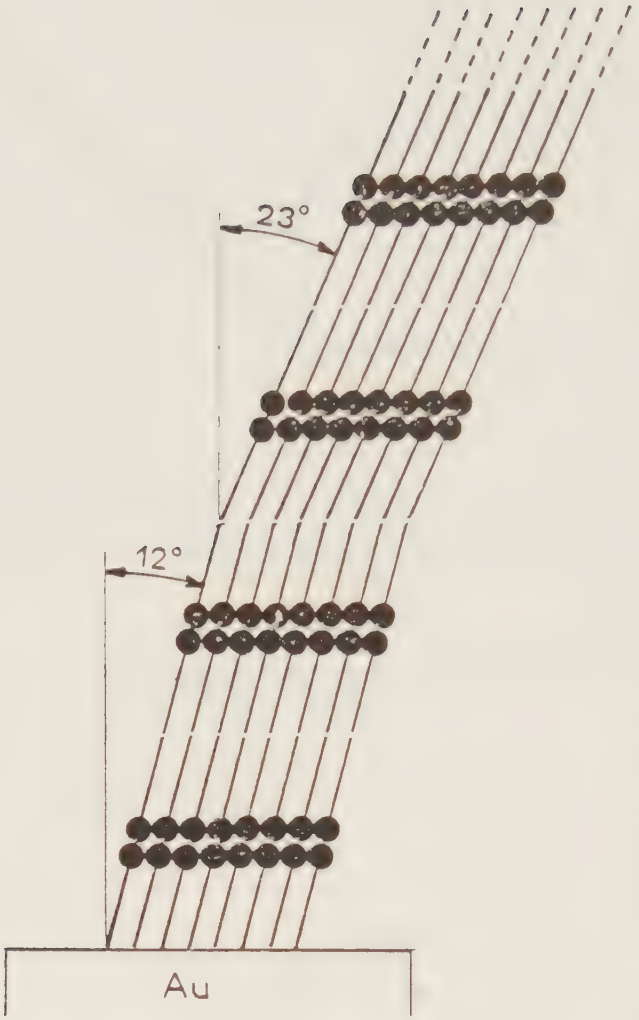


Fig. 11 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due aux vibrations de valence des groupements méthylène. Le substrat hydrophobe est constitué d'une évaporation d'or.



acide docosanoïque

Fig. 12 - Orientation des molécules dans les premières couches d'acide docosanoïque transférées sur un substrat hydrophobe d'or.

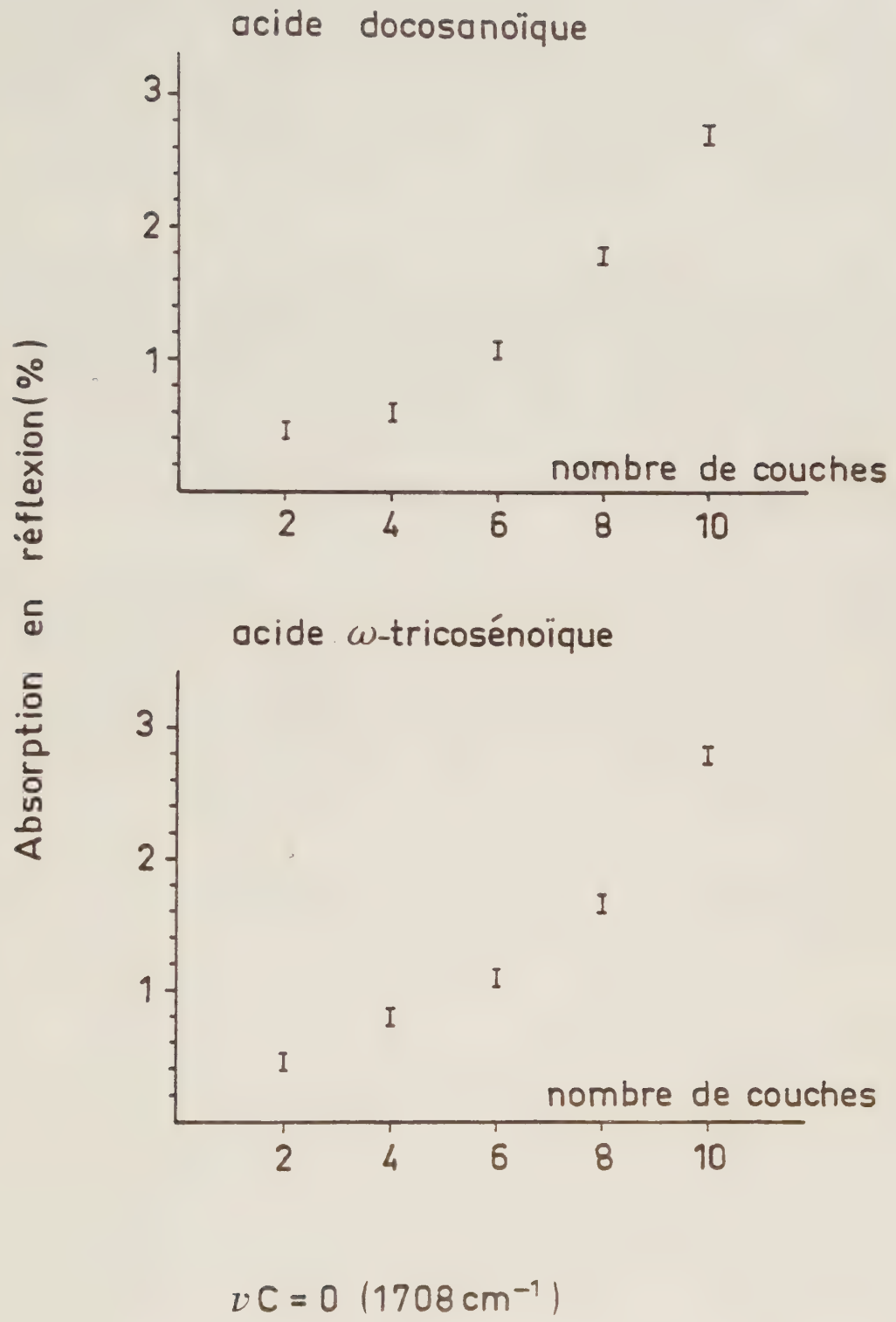


Fig. 13 - Variation en fonction du nombre de couches de l'absorption due à la vibration de valence du groupement C = O. Le substrat hydrophobe est constitué d'une évaporation d'or.

Conclusion

Les expériences d'absorption par réflexion métallique permettent d'étudier l'orientation des molécules dans les couches successives pour des films de Langmuir-Blodgett n'ayant que quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. Ces expériences mettent en évidence des différences de comportement suivant le type de couches et la nature du substrat :

- Lorsque les interactions entre couches sont telles que la cristallisation ait lieu dans les trois dimensions, comme c'est le cas de l'acide docosanoïque, les molécules acquièrent progressivement leur orientation définitive dans les cinq ou six premières couches, selon la nature du substrat. Cette inclinaison progressive des molécules a aussi été observée dans des expériences de diffraction électronique par réflexion [30].

- Lorsque ces interactions sont beaucoup plus faibles (acide ω-tricosénoïque) la structure définitive semble s'établir pour un nombre de couches au moins supérieur à 10 lorsque les films sont transférées sur des substrats hydrophobes ayant une structure granulaire.

CONCLUSION

L'absorption d'un faisceau infrarouge polarisé est reliée à l'orientation relative du champ électrique et du moment de transition de la vibration étudiée. Ceci nous a permis d'étudier l'organisation de films organiques de Langmuir-Blodgett à partir de leur dichroïsme entre 700 et 4000 cm^{-1}. Pour cela nous avons fait varier l'orientation du champ électrique de différentes manières :

i) dans le plan du film dans des expériences de transmission à incidence normale ;

ii) par rapport au plan du film dans des expériences de transmission à incidence variable en polarisant le champ électrique dans le plan d'incidence. Pour des raisons pratiques il n'est cependant guère possible d'augmenter l'incidence au-delà de 60° ;

iii) pour pouvoir polariser le champ électrique perpendiculairement au substrat nous avons effectué des expériences de réflexion en déposant les films sur un substrat métallique.

En améliorant le traitement du signal d'un spectromètre infrarouge classique il est possible de détecter des absorptions relatives de l'ordre de 10^{-3} ce qui permet d'étudier des films organiques de quelques centaines d'angströms d'épaisseur. Pour mesurer le dichroïsme de films épais de quelques dizaines d'angströms nous avons utilisé un spectromètre spécialement construit au laboratoire dont l'optique et le détecteur sont conçus pour mesurer de très faibles signaux ; en faisant subir au signal un traitement informatique poussé, on a pu détecter des absorptions relatives de l'ordre de 10^{-4}.

Pour interpréter quantitativement le dichroïsme dans le cas des expériences de transmission à incidence variable et de réflexion, nous avons développé un modèle valable dans le cas général où les moments de transition peuvent avoir une orientation quelconque par rapport au substrat. Les modèles développés précédemment supposent que le plan du film et le plan d'incidence sont des plans de symétrie de l'ellipsoïde diélectrique. Or au voisinage d'une absorption infrarouge même dans le cas d'un système cristallisé comme les couches de Langmuir-Blodgett, les axes de symétrie optiques n'ont pas d'orientation particulière par rapport au substrat. Dans le cas où l'épaisseur du film est faible devant la longueur d'onde, nous avons explicité les expressions des intensités absorbées et réfléchies. Il est alors possible de déduire de la variation de l'absorption avec l'orientation du champ électrique l'orientation moyenne des axes de l'ellipsoïde diélectrique et par suite de déterminer celle des molécules dans la mesure où l'orientation des moments de transition est connue par rapport aux axes moléculaires. Dans le cas de systèmes cristallographiques dont la maille contient une molécule, on peut montrer que le tenseur diélectrique est un tenseur axial dont l'axe est parallèle aux moments de transition. Dans le cas des systèmes à deux molécules le problème est plus complexe : la dégénérescence de Davidov n'est pas toujours levée expérimentalement et les moments de transition sont perturbés par leur interaction mutuelle, leur orientation par rapport aux axes moléculaires pouvant être modifiée.

Nos expériences ont porté sur l'étude des couches de Langmuir-Blodgett réalisées avec deux types de molécules :

- un acide aliphatique saturé comportant 22 atomes de carbone (acide docosanoïque) ;
- un acide éthylénique ayant une double liaison en ω de l'extrémité hydrophile et dont la chaîne aliphatique comporte le même nombre de groupements méthylène que l'acide docosanoïque (acide ω-tricosénoïque).

A la surface du bain le film d'acide docosanoïque présente à l'intérieur de sa phase condensée un changement de compressibilité pour une pression de 30 mN/m. En étudiant le dichroïsme en transmission à incidence normale de bandes fortement polarisées nous avons observé

que les cristallites constituant les multicouches s'orientent préférentiellement dans une direction parallèle au sens du transfert si celui-ci est effectué à une pression inférieure à 30 mN/m. Au-dessus de ce point de transition ce phénomène d'orientation disparaît. Il a toujours lieu pour les couches d'acide ω-tricosénoïque dont le film à la surface du bain ne présente pas de transition.

La réalisation de couches optiquement anisotropes dans leur plan nous a permis de comparer leurs spectres d'absorption dans toute la région spectrale 700-3000 cm^{-1} avec ceux de monocristaux d'acide stéarique dont les différentes structures cristallographiques sont connues. La similitude entre le spectre d'absorption des couches monomoléculaires et celui de la forme C de l'acide stéarique montre que les couches sont formées de cristallites dont la maille élémentaire contient deux dimères acide.

Nous avons constaté que le mode d'empilement des cristallites était différent pour les deux types de couches :

- la cristallisation dans les couches d'acide docosanoïque se propage d'une couche à l'autre perpendiculairement au substrat, les couches nouvellement transférées s'épitaxiant sur les précédentes ;
- par contre les multicouches d'acide ω-tricosénoïque sont constituées d'une superposition de structures smectiques à deux dimensions dans laquelle l'orientation des cristallites d'une couche n'est pas corrélée à celles des cristallites de la couche précédente.

Les expériences de dichroïsme en transmission à incidence variable permettent de déterminer l'inclinaison moyenne des molécules par rapport à la normale au substrat. Elle est de 23° pour l'axe des chaînes aliphatiques dans les multicouches d'acide docosanoïque et de 18° dans celles d'acide ω-tricosénoïque. En comparant les expériences de dichroïsme à incidence normale et à incidence variable nous avons pu préciser l'orientation des moments de transition des vibrations de valence des groupements méthylène par rapport au plan des chaînes aliphatiques, lorsque celles-ci ont une cristallisation orthorhombique. En ne transférant le film que sur une face du substrat nous avons observé que les transferts à l'émersion et à l'immersion n'étaient

pas équivalents : les chaînes aliphatiques sont orientées dans le sens de l'émersion. Ce phénomène peut être relié à la force hydrodynamique s'exerçant sur les extrémités hydrophiles lors du transfert du film ainsi qu'à la différence d'énergie d'interaction entre extrémités hydrophiles (formation du dimère acide : 14 kcal/mole) et extrémités hydrophobes (liaison de Van der Walls : 3 kcal/mole).

Pour savoir si l'orientation des molécules dans les couches successives était la même nous avons étudié l'absorption en réflexion en fonction du nombre de couches :

- Sur les substrats d'aluminium recouverts de la couche d'oxyde naturelle hydrophile les molécules de la première couche sont orientées perpendiculairement au substrat, aussi bien dans le cas de l'acide docosanoïque que dans celui de l'acide ω-tricosénoïque. L'inclinaison définitive des molécules, égale à 18° est atteinte dès la deuxième couche pour l'acide ω-tricosénoïque. Par contre dans les couches d'acide docosanoïque les molécules adoptent une inclinaison intermédiaire (15°) dans les quatre couches suivantes avant d'atteindre leur orientation définitive (23°) à partir de la sixième couche.

- Sur des substrats hydrophobes constitués d'un film évaporé d'or, l'inclinaison définitive est atteinte à partir de la sixième couche pour l'acide docosanoïque. Par contre la structure reste assez irrégulière sur une épaisseur d'au moins dix couches dans les couches d'acide ω-tricosénoïque.

Les résultats de structure obtenus sur les couches monomoléculaires montrent que le dichroïsme infrarouge à incidence normale et à incidence variable permet d'étudier en détail des films organiques de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur. C'est une méthode qui permet de déterminer l'orientation moyenne des molécules et il serait intéressant de l'utiliser en liaison avec des méthodes microscopiques telles que la diffraction d'électrons.

REFERENCES

[1] H. Susi, J. Am. Chem. Soc. 81, 1535, (1959).

[2] R.F. Holland et J.R. Nielsen, J. Mol. Spectrosc. 8, 383, (1962).

[3] R.F. Holland et J.R. Nielsen, J. Mol. Spectrosc. 9, 436, (1962).

[4] R.G. Snyder et J.H. Schachtschneider, Spectroch. Acta 19, 85 (1963).

[5] K. Machida et al., Spectroch. Acta 28A, 235, (1972).

[6] S. Hayashi, J. Chem. Phys. 63, 1732, (1975).

[7] L.H. Little, Infrared spectra of adsorbed species, Academic Press New York ; London (1966).

[8] R.J. Jakobsen, Application of Fourier transform infrared spectroscopy to surfaces studies, edited by J.R. Ferraro and L.J. Basile, Academic Press New York 1979, p. 165.

[9] K.B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc. 57, 1007, (1936).

[10] K.B. Blodgett et I. Langmuir, Phys. Rev. 51, 964, (1937).

[11] G.L. Gaines Jr., Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces John Wiley & Sons Inc. New York (1966).

[12] M.S. Tomar et V.K. Srivastava, Thin Sol. Films 15, 207, (1973).

[13] W. Lesslauer, Acta Crystallogr. Sec. B, 30, 1927, (1974).

[14] L.H. Germer et K.H. Storks, J. Chem. Phys. 6, 280, (1938).

[15] J. Stephens et C. Tuck-Lee, J. Appl. Cryst. 2, 1, (1969).

[16] J. Breton et al., Thin Sol. Films 13, 351, (1972).

[17] J. Messier et G. Marc, J. Phys. Paris 32, 799, (1971).

[18] P.A. Chollet, Thèse 3ème cycle, Orsay, janvier 1974.

[19] P.A. Chollet, J. Phys. C 7, 4127, (1974).

[20] G. Paillotin, Thèse d'Etat, p. 180, Orsay, octobre 1974.

[21] P.A. Flournoy et W.J. Schaffers, Spectroch. Acta 22, 5, (1976).

[22] S.A. Francis et A.H. Ellison, J. Opt. Soc. Am. 49, 131, (1958).

[23] R.G. Greenler, J. Chem. Phys. 50, 1963, (1969).

[24] R.G. Greenler et al., J. of Catalysis 23, 42, (1971).

[25] J.F. Blanke et al., Spectrochim. Acta 32A, 163, (1976).

[26] T. Takenaka et al., J. Coll. and I. Sc. 35, 395, (1971).

[27] T. Takenaka et al., J. Coll. and I. Sc. 73, 569, (1980).

[28] A. Barraud, C. Rosilio et A. Ruaudel-Teixier, J. Coll. and I. Sc. 62, 509, (1977).

[29] J. Messier et al., 3ème Congrès AVISEM, Versailles 1971, p. 341.

[30] B. Belbéoch, H. Frisby, Poster présenté au Congrès de cristallographie, Orsay, juin 1978.

[31] R.G. Greenler, J. Chem. Phys. 44, 310, (1966).

[32] R. Capitini, M. Ceccaldi, Brevet Français n° 1 546 583 (1968).

[33] M. Hoclet, à paraître.

[34] G. Herzberg, Molecular spectra and molecular structure vol. 1, p. 80, D. Van Nostrand Company Inc. Princeton 1966.

[35] L.M. Magid, Electromagnetic fields, energy and waves, p. 632-670, J. Wiley and Sons Inc New York 1972.

[36] M. Born and E. Wolf, Principle of Optics p. 57, Pergamon Press Oxford 1970.

[37] F. Abelès, Ann. de Physique 5, 598, (1950).

[38] L. Landau et I. Lifchitz, Electromagnetisme des milieux continus p. 408, Editions Mir, Moscou 1969.

[39] P.A. Chollet, J. Messier, C. Rosilio, J. Chem. Phys. 64, 1042, (1976).

[40] P.A. Chollet, Thin Sol. Films 52, 343, (1978).

[41] J.M. Ziman, Principle of the theory of solids p. 223-229, Cambridge University Press, London 1965.

[42] E.V. Sydow, Ark. Kem. 9, 231, (1956).

[43] V. Vand and I.P. Bell, Acta Cryst. 4, 465, (1951).

[44] B.K. Vainshtein, A.N. Lobachev, M.M. Stasova, Kristallografyia 3, 452, (1958).

[45] E.V. Sydow, Acta Cryst. 8, 557, (1955).

[46] V. Malta et al., J. Chem. Soc. B, 548, (1971).

[47] R.F. Holland et J.R. Nielsen, Acta Cryst. 16, 902, (1963).

[48] G. Gauthier, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris) 1138 (1950).

[49] Y. Koyama et al., J. Coll. and I. Sc. 61, 438, (1977).

[50] A.J. Moses, Optical Materials Properties, p. 27 et 70, Plenum Press, New York (1971).

[51] Sheppard et Simpson, Quart. Rev. 6, 1, (1952).

[52] N.K. Adam, The physics and chemistry of surfaces p. 46-48, Dover Publications Inc., New York (1968).

[53] Réf. 11 p. 219-226.

[54] G. Lieser et al., Thin Sol. Films 68, 77 (1980).

[55] S. Bratoz, D. Hadzi et N. Sheppard, Spectroch. Acta 8, 249, (1956).

[56] D. Hadzi et N. Sheppard, Proc. Roy. Soc. A216, 247, (1953).

[57] G.G. Pimentel et A.L. McClellan, The hydrogen bond, p. 86, W.H. Freeman, San Francisco (1960).

[58] R.E. Landin, F.E. Harris and L.K. Nash, J. Am. Chem. Soc. 74, 4654, (1952).

[59] Y.V. Mnyukh, J. Phys. Chem. Sol. 24, 631, (1963).

[60] H.E.L. Masden et R. Boistelle, Acta Cryst. A32, 828, (1976).

[61] C.W. Bunn, Trans. Farad. Soc. 35, 482, (1939).

[62] P.W. Teare, Acta Cryst. 12, 294, (1959).

[63] S. Abrahamsson, G. Larsson, E.V. Sydow, Acta Cryst. 13, 770, (1960)

[64] T. Sasaki et M. Inokuti, 3rd Int. Conf. Vac. Ultra-Violet Radia- Phys., Tokyo (Japan) (1971).

[65] G.P. Motulevich et al., Sov. Phys. JETP 22, 984, (1966).

[66] Réf. 50, p. 37.

[67] L. Harris, J. Opt. Soc. Am. 45, 27, (1955).

[68] M. Avram et Gh. D. Mateescu, La spectroscopie infra-rouge, p. 490-491, Dunod, Paris (1970).

[69] A. Barraud et al., 8th International Congress on Electron Microscopy Canberra (Australie) 25-31 août 1974, vol. 1 p. 682.

[70] C. Vogel et al., 1er Congrès européen de cristallographie, Bordeaux 5-8 sept. 1973.

[71] C. Vogel, Thèse d'Etat, Paris, Juin 1978.

[72] G.B. Airy, Phil. Mag. 2, 20, (1833).

Achevé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Mars 1982

DEPOT LEGAL
1er trimestre 1982